

TRAITÉ
DE
CHIMIE MINÉRALE
II

CONDITIONS DE LA PUBLICATION

Le *Traité de Chimie minérale* formera 5 volumes, dont 2 consacrés à l'étude des *Métalloïdes* et 3 à l'étude des *Métaux*.

Pour la rapidité de la publication, *chaque volume sera divisé en 2 fascicules*, qui paraîtront successivement et aussitôt prêts.

L'ouvrage sera complet dans un délai de deux ans.

Il est accepté, jusqu'à la publication de la fin de l'ouvrage, des souscriptions à l'ouvrage complet au prix à forfait de 150 francs.

Les souscripteurs paieront en retirant chaque fascicule le prix marqué, mais le dernier fascicule leur sera fourni gratuitement ou à un prix tel qu'ils n'aient en aucun cas payé plus de 150 francs pour le total de l'ouvrage.

Les fascicules seront vendus séparément à des prix différents fixés selon leur importance.

Le fascicule I de chaque volume sera vendu séparément *jusqu'à la publication du fascicule II*. A ce moment les 2 fascicules seront réunis et *seul le volume complet* sera mis en vente.

Néanmoins le fascicule II de chaque volume continuera à être vendu séparément pour permettre aux acheteurs du fascicule I de compléter leur volume.

Janvier 1905.

EN VENTE :

TOME I (Volume complet). *Métalloïdes* 28 fr.
TOME III (Volume complet). *Métaux* 34 fr.

TRAITÉ

DE

CHIMIE MINÉRALE

Publié sous la direction de

HENRI MOISSAN

Membre de l'Institut

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

ALOY, ANDRÉ, AUGER, BROCHET, CHABRIÉ, CHARPY, CHAVANNE, A. COLSON,
COPAUX, DEFACQZ, DE FORCRAND, ENGEL, ÉTARD, FONZES-DIACON,
H. GAUTIER, GIRAN, HEBERT, LEBEAU, LE CHATELIER, G. LEMOINE,
LEMOULT, LINDET, MASSOL, METZNER, MONIOTTE,
PÉCHARD, SABATIER, THOMAS, URBAIN, VERNEUIL, VIGOUROUX, VOGT

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION

MARCEL GUICHARD

TOME DEUXIÈME

MÉTALLOÏDES

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

1905

** Droits de traduction et de reproduction réservés.*

AVANT-PROPOS

Classification. — La classification des corps simples adoptée dans ce *Traité de Chimie minérale* a été indiquée par M. Moissan; elle est la suivante :

CLASSIFICATION DES CORPS SIMPLES

Hydrogène. — Hélium.	Calcium. — Strontium. — Baryum. — Radium.
Fluor. — Chlore. — Brome. — Iode.	Terres rares. — Thorium.
Oxygène. — Soufre. — Sélénium. — Tellure.	Glucinium. — Magnésium. — Zinc. — Cadmium.
Néon. — Argon. — Krypton. — Xénon.	Aluminium. — Gallium. — Indium.
Azote. — Phosphore. — Arsenic. — Antimoine. — Bismuth. — Vanadium. — Niobium. — Tantale.	Cobalt. — Nickel. — Fer. — Manganèse. — Chrome. — Molybdène. — Tungstène. — Uranium.
Bore.	Thallium. — Plomb.
Carbone.	Cuivre. — Mercure.
Silicium. — Titane. — Zirconium. — Germanium. — Étain.	Argent.
Cæsium. — Rubidium. — Potassium. — Ammonium. — Sodium. — Lithium.	Or.
	Osmium. — Ruthénium. — Platine. — Palladium. — Iridium. — Rhodium.

A la suite de chaque corps simple se trouvent décrites ses combinaisons avec les éléments qui le précèdent dans la classification.

Une combinaison binaire est donc exposée lorsque les éléments qu'elle renferme ont été eux-mêmes étudiés. C'est ainsi que les composés oxygénés du chlore, du brome et de l'iode viennent se placer après l'oxygène, ce corps simple se trouvant après le chlore, le brome et l'iode dans la classification.

Une combinaison d'un corps simple avec deux autres éléments est exposée lorsque les composés binaires que forme ce corps simple, respectivement avec chacun des deux éléments, ont été étudiés. Les oxychlorures de fer, par exemple, se trouvent décrits seulement après les

oxydes de ce métal, les chlorures ayant été décrits antérieurement.

Une règle analogue fixe la place des combinaisons plus complexes ; voici quelques exemples :

Les ferrocyanures de potassium, de sodium, etc., sont étudiés à l'article fer, car le fer se trouve après le potassium et le sodium, tandis que le ferrocyanure de manganèse est à l'article manganèse, car le manganèse suit le fer. Le sulfocarbonate de bismuth est étudié à l'article carbone, après le sulfure de carbone ; le sulfocarbonate de potassium à l'article potassium, après le sulfure de potassium.

Il a été fait exception pour les hydrates, qui ont été laissés à côté du corps anhydre correspondant : c'est ainsi que les hydrates de chlore sont placés à côté du chlore et non après l'eau — il en est de même pour les hydrates de chlorures, etc. Par exception, encore, les chlorures, bromures, iodures ammoniacaux sont laissés à côté des corps dont ils dérivent par addition d'ammoniac, bien que les règles exposées ci-dessus conduisent à les placer après les combinaisons renfermant de l'azote.

Les composés organiques ne sont pas étudiés dans ce Traité. On n'y rencontrera pas d'autres combinaisons du carbone que les carbures métalliques, carbonates, sulfocarbonates, cyanures, cyanates, sulfocyanates et sélénocyanates.

Bibliographie. — La bibliographie se trouve en renvoi au bas des pages ; elle est numérotée en suivant l'ordre de l'article.

Chaque renvoi comprend : 1° le nom de l'auteur ; 2° le titre du périodique en abrégé ; 3° la série ; 4° le tome ; 5° la page ; 6° l'année.

Abréviations.

Les abréviations employées sont les suivantes :

ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX	ABRÉVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX
Am. chem. J.	American chemical Journal. Baltimore.	An. Min.	Annales des Mines. Paris.
Am. J. Pharm.	The american Journal of Pharmacie. Philadelphia.	An. Pharm.	Annalen der Pharmacie. Leipzig.
Am. J. Sc.	The american Journal of Science and Arts. Silliman. Dana. New Haven.	An. Ph. Chem. Pogg.	Annalen der Physik und Chemie ; herausgegeben von J. C. Poggendorff. Leipzig.
An. Ch.	Annales de Chimie. Paris.	An. Ph. Chem. Wiedm.	Annalen der Physik und Chemie ; herausgegeben von G. Wiedemann. Leipzig.
An. Ch. Ph.	Annales de Chimie et de Physique. Paris.	An. Ph. Chem. Wiedm. B.	Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie. Leipzig.
An. Chem. Pharm. Lieb.	Annalen der Chemie und Pharmacie von J. Liebig. Leipzig und Heidelberg.	An. Ph. Gilbert.	Annalen der Physik von Gilbert. Halle und Leipzig.
An. Crell.	Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre von Crell. Helmstadt.	An. sc. Éc. Norm.	Annales scientifiques de l'École normale supérieure. Paris.

ABBREVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX	ABBREVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX
Ar. Apot.	Archiv des Apothekervereins im nordlichen Deutschland, Brandes, Schmalkalden.	Chem. Ind.	Die chemische Industrie von E. Jacobsen. Berlin.
Ar. der Pharm.	Archiv der Pharmacie. Hannover und Halle.	Chem. N.	The chemical News and Journal of physical Science. London.
Ar. für Hyg.	Archiv für Hygiene. München und Leipzig.	Chem. pharm. Centr. Bl.	Chemisches pharmaceutisches Central Blatt. Leipzig.
Ar. Kastner.	Archiv für Chemie u. Meteorologie vom Dr. Kastner.	Chem. Zeit.	Chemiker Zeitung. Cöthen.
Ar. néerl.	Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles. Harlem.	C. R.	Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences. Paris.
Ar. Physiol. Pflüger.	Archiv für die gesammte Physiologie der Menschen und der Thiere; herausgegeben von Dr. Pflüger. Bonn.	Elektrotechn. Z.	Elektrotechnische Zeitschrift. Berlin.
Ar. Sc. ph. nat.	Archives des Sciences physiques et naturelles. Genève.	Gazzet. ch. ital.	Gazzetta chimica italiana. Palermo.
Atti Ac. Lincei.	Atti della Reale Accademia dei Lincei. Roma.	Inst.	L'Institut; journal des académies et sociétés scientifiques de France et de l'étranger. Paris.
Atti Ac. N. Lincei.	Atti della Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Roma.	Jahresh.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften; begründet von J. Liebig und H. Kopp. Giessen.
B. Ac. Belg.	Bulletin de l'Académie royale des Sciences et Belles-Lettres de Belgique. Bruxelles.	Jahresh. Techn.	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie; herausgegeben von R. Wagner. Leipzig.
B. Ac. Pétersbourg.	Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.	Jahresh. Thier. Ch.	Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie; herausgegeben von M. Nencki und R. Andreasch. Wiesbaden.
Ber. chem. Gesell.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin.	J. am. chem. Soc.	Journal of the american chemical Society. New York.
Berg. hütt. Zeit.	Berg- und hüttenmännische Zeitung von Dr. C. Hartmann. Nordhausen und Leipzig.	J. chem. Soc.	Journal of the chemical Society. London.
Bibl. Genève.	Bibliothèque universelle des Sciences, Belles-Lettres et Arts, rédigée à Genève.	J. Chem. Ph. Schweig.	Journal für Chemie und Physik oder Jahrbuch der Chemie und Physik, von J. S. C. Schweigger. Nürnberg.
B. Pharm.	Bulletin de Pharmacie, par Parmentier, Cadet, etc. Paris.	J. Chem. Ph. Schweig. N.	Neues Jahrbuch der Chemie und Physik von Schweigger. Halle.
B. Soc. Ch.	Bulletin de la Société chimique. Paris.	J. Ch. médic.	Journal de Chimie médicale. Paris.
B. Soc. Enc.	Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale. Paris.	J. Pharm. Ch.	Journal de Pharmacie et de Chimie. Paris.
B. Soc. Min.	Bulletin de la Société minéralogique de France. Paris.	J. Ph. Ch. Nat.	Journal de Physique, de Chimie et de l'Histoire naturelle, par de Lamétherie. Paris.
Chem. Centr. Bl.	Chemisches Central Blatt. Leipzig und Hamburg.	J. Phys.	Journal de Physique. Paris.
Chem. Gaz. Francis.	Chemical Gazette, by Mr. Francis. London.	J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie. Leipzig.

ABBREVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX	ABBREVIATIONS	TITRES DES JOURNAUX
J. Soc. ph. ch. russe.	Journal de la Société physico-chimique russe. St-Petersbourg.	Quart. J. Sc. Litt. Arts.	Quarterly Journal of Science, Literature and Arts. London.
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of chemical Industry. London.	Rec. Pays-Bas.	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas. Leide.
Mém. Ac. Belg.	Mémoires de l'Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique. Bruxelles.	Rep. für Pharm.	Repertorium für die Pharmacie. Nürnberg.
Mém. Ac. Péters.	Mémoires de l'Académie impériale des Sciences de St-Petersbourg. St-Petersbourg.	Scheikund. Verhand.	Scheikundige Verhandelingen en onderzwingen. Rotterdam.
Mém. Ph. Ch. Arcueil.	Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil. Paris.	Sitz. Akad. Wien.	Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Wien.
Mém. Sav. étr.	Mémoires présentés par divers savants à l'Académie des Sciences de l'Institut de France ou Collection des Mémoires des savants étrangers. Paris.	Sitz. preuss. Akad.	Sitzungsberichte der königlichen preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Berlin.
Mém. Ac. Sc.	Mémoires de l'Académie des Sciences. Paris.	Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von Fresenius. Wiesbaden.
Miner. petrogr. Mittheil. Tscherm.	Mineralogische und petrographische Mittheilungen; gesammelt von Tschermak. Wien.	Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Monatsb. preuss. Akad.	Monatsberichte der königlichen preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Berlin.	Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie; herausgegeben von Krüss. Hamburg.
Monatsb. Chem.	Monatshefte für Chemie. Wien.	Z. Biolog.	Zeitschrift für Biologie von L. Buhl. München.
Patent-Blatt.	Patent-Blatt; herausgegeben von dem kaiserlichen Patentamt. Berlin.	Z. Chem. Ph. Math.	Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik; herausgegeben von Kékulé. Erlangen, Heidelberg und Göttingen.
Pharm. J.	The pharmaceutical Journal and Transactions. London.	Z. Elektr.	Zeitschrift für Electrochemie; herausgegeben von Borchers. Halle.
Pharm. Z.	Pharmaceutische Zeitung. Berlin.	Z. Elektrotechn.	Zeitschrift für Electrotechnik; redigirt von Kareis. Wien.
Ph. Mag.	The London, Edinburgh and Dublin philosophical Magazine and Journal of Science. London.	Z. Hygien.	Zeitschrift für Hygien und Infectionskrankheiten; herausgegeben von Koch. Leipzig.
Ph. T. Roy. Soc.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London. London.	Z. Kryst.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie von P. Groth. Leipzig.
Polyt. J. Dingler.	Polytechnischer Journal von J. G. und E. M. Dingler. Stuttgart.	Z. ph. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stoechiometrie und Verwandtschaftlehre; herausgegeben von Ostwald. Riga und Leipzig.
Proc. chem. Soc.	Proceedings of the chemical Society of London. London.	Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie; herausgegeben von Hoppe-Seyler. Strassburg.
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society of London. London.		

AVANT-PROPOS.

v

Température	T :	Densité à t degrés	D _t :
Point de fusion	PF :	Densité de vapeur	DV :
Point d'ébullition	PE :	Pression.	H :
Point de solidification	PS :	Petites calories	cal :
Poids atomique	PA :	Grandes calories	Cal :
Poids moléculaire	PM :		

Poids atomiques. — Les poids atomiques et symboles contenus dans le tableau suivant ont été employés dans le *Traité de Chimie minérale*.

Les compositions centésimales données pour les corps importants ont été calculées avec ces poids atomiques.

Aluminium.	Al	27,1	Molybdène.	Mo	96
Antimoine.	Sb	120	Néodyme.	Nd	145,6
Argent.	Ag	107,95	Néon.	Ne	20
Argon.	A	39,9	Nickel.	Ni	58,7
Arsenic.	As	75,0	Niobium.	Nb	94
Azote.	Az	14,04	Or.	Au	197,2
Baryum.	Ba	137,4	Osmium.	Os	191
Bismuth.	Bi	208,5	Oxygène.	O	16
Bore.	B	11	Palladium.	Pd	106
Brome.	Br	79,96	Phosphore.	P	31
Cadmium.	Cd	112,4	Platine.	Pt	194,8
Calcium.	Ca	40,1	Plomb.	Pb	206,9
Carbone.	C	12	Potassium.	K	39,10
Cérium.	Ce	140	Praséodyme.	Pr	140,5
Chlore.	Cl	35,45	Rhodium.	Rh	105
Chrome.	Cr	52,1	Rubidium.	Rb	85,4
Cobalt.	Co	59	Ruthénium.	Ru	101,7
Cæsium.	Cs	133	Samarium.	Sa	150
Cuivre.	Cu	63,6	Scandium.	Sc	44,1
Erbium.	Er	166	Sélénium.	Se	78,1
Étain.	Su	118,5	Silicium.	Si	28,4
Fer.	Fe	55,9	Sodium.	Na	23,0
Fluor.	F	19	Soufre.	S	32,06
Gadolinium.	Gd	150	Strontium.	Sr	87,6
Gallium.	Ga	70	Tantale.	Ta	183
Germanium.	Ge	72	Tellure.	Tc	127,6
Glucinium.	Gl	9,1	Thallium.	Tl	204,1
Hélium.	He	4	Thorium.	Th	232,5
Hydrogène.	H	1,01	Thulium.	Tm	171
Indium.	In	114	Titane.	Ti	48,1
Iode.	I	126,85	Tungstène.	Tu	184
Iridium.	Ir	195	Uranium.	U	238,1
Krypton.	Kr	81,8	Vanadium.	V	51,2
Lanthane.	La	139	Xénon.	X	131,3
Lithium.	Li	7,0	Ytterbium.	Yb	173
Magnésium.	Mg	24,3	Yttrium.	Y	89
Manganèse.	Mn	55	Zinc.	Zn	65,4
Mercure.	Hg	200,5	Zirconium.	Zr	90,7

Une table alphabétique détaillée de toutes les combinaisons étudiées dans le *Traité de Chimie minérale* se trouvera à la fin du dernier tome.

TRAITÉ DE CHIMIE MINÉRALE

TOME II

ANTIMOINE $Sb = 120$

État naturel. — L'antimoine se rencontre dans la nature à l'état natif et forme en outre un très grand nombre d'espèces minérales.

L'antimoine natif est rhomboédrique, mais rarement bien cristallisé, le plus souvent en masses lamellaires ou réniformes. En France, il a été trouvé dans les filons argentifères des mines des Chalanches (Isère) ⁽¹⁾. Sa présence a été observée, dans les mines du Harz ⁽²⁾ en Bohême, en Suède ⁽³⁾, au Mexique, au Chili, à Bornéo ⁽⁴⁾, au Nouveau-Brunswick ⁽⁵⁾. Il renferme presque toujours de l'arsenic et est souvent accompagné d'un arséniure, répondant sensiblement à la formule As^3Sb , qui est désigné sous le nom d'Allemontite ^(6 à 9).

Le véritable minéral de l'antimoine est son sulfure ou *stibine* Sb^3S^5 . La stibine cristallise dans le système orthorhombique et présente des aspects assez différents; tantôt elle forme de longs prismes striés terminés par une pyramide, tantôt de fines aiguilles ou des masses bacillaires ou fibreuses. Ce minéral se rencontre dans les filons métallifères, beaucoup plus rarement dans les formations sédimentaires. Il est assez répandu en France ^(10 à 13) (Plateau central, Bretagne, Dauphiné), où quelques gisements sont exploités. On le trouve également en Corse et en Algérie. Il existe de nombreux filons de ce sulfure, en Allemagne, en Hongrie, en Toscane, dans les Cornouailles, dans l'Oural, à Bornéo, en Australie, au

⁽¹⁾ SAGE. Éléments minéral. 2-1777; An. Ch. (1)-45-7-1803. — ⁽²⁾ KLAPROTT. An. Ch. (1)-45-7-1803. — ⁽³⁾ MAC IVOR. Chem. N. 57-64-1888. — ⁽⁴⁾ KUNZ. Jahresh. 2222-1866; Am. J. Sc. 30-275-1885. — ⁽⁵⁾ SAGE. Éléments minéral. 2-71-1777. — ⁽⁶⁾ HAUY. Traité de Minéral. 4-281-1822. — ⁽⁷⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 62-157-1844. — ⁽⁸⁾ HADJINGER. Handbuch. mineral. 557-1845. — ⁽⁹⁾ A. LACROIX. Minéral. France 2-584-1897. — ⁽¹⁰⁾ A. LACROIX. Minéral. France 2-447-1897. — ⁽¹¹⁾ GESNOUIN. An. Ch. (1)-77-94-1811. — ⁽¹²⁾ VAUQUELIN. An. Ch. Ph. (2)-7-52-1818. — ⁽¹³⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. (2)-18-217-1821. — ⁽¹⁴⁾ DE SÉNARMONT.

Mexique, aux États-Unis et au Japon. La *berthierite* est un sulfure d'antimoine ferrifère renfermant 9 à 16 pour 100 de ce métal.

Les minéraux oxydés comprennent :

La *sénarmontite* Sb^2O^3 , cubique, dont l'existence a été reconnue par De Sénarmont (¹⁴ et ¹⁵) dans le minerai de Mimine (Algérie), a été en outre signalée en Hongrie, dans les Cornouailles et au Canada.

La *valentinite* est la variété orthorhombique de ce même oxyde Sb^2O^3 . Elle fut tout d'abord trouvée dans les mines des Chalanches (¹⁶), puis en Bohême, en Saxe, en Hongrie, en Algérie (¹⁴) (en abondance à Pensa, province de Constantine), et dans la province de Québec. Ce minéral est désigné aussi sous le nom d'*exilèle* (¹⁷).

La *cervantite* Sb^4O^8 paraît être un produit d'altération de la stibine, ainsi que la *kermésite*, oxysulfure Sb^2OS^2 . Ces deux minéraux accompagnent généralement la stibine. La *stiblite* est un oxyde hydraté $Sb^4O^5 \cdot 2H^2O$, qui se présente en masses terreuses jaunes.

On connaît en outre de nombreux antimoniures et sulfoantimoniures, quelques antimonites, antimoniates, et silicoantimoniates. La *stibiotantalite* renferme du tantale et du niobiun.

L'antimoine est beaucoup moins disséminé que l'arsenic; il se rencontre cependant en petites quantités dans un assez grand nombre d'espèces minérales [pyrites (¹⁹ et ²⁰), galènes (²⁰ et ²¹), blendes (²⁰, ²² et ²³), mispickel (²³⁻²⁵), minerais de nickel et de cobalt (¹⁹ et ²⁶ à ³³), proustite (³⁴ et ³⁵), jordanite (³⁶), argyrodite (³⁶), bismuth sulfuré (³⁶ et ³⁷), minerais de tellure (²⁰ et ³⁸ à ⁴⁰); hausmannite (⁴¹), rubellan ou biotite altérée (⁴²), spinelle (⁴³), houilles (⁴⁴), sables de rivière (⁴³)]. Sa présence a été signalée dans quelques eaux minérales. Garrigou (⁴⁵) en a reconnu des traces dans les eaux de Saint-Nectaire-le-Haut (Puy-de-Dôme).

Historique. — On admet généralement que la découverte de l'antimoine ne remonte guère qu'au xv^e siècle. Certains passages de Pline et de Dioscoride semblent cependant établir que les anciens, qui utilisaient le sulfure naturel d'antimoine à de nombreux usages, ont dû opérer sa transformation en antimoine métallique. Berthelot a d'ailleurs reconnu

An. Ch. Ph. (3)-31-504-1851. — (¹⁵) DANA. Am. J. Sc. 12-209-1851. — (¹⁶) MONGEZ. J. Phys. 23-66-1783. — (¹⁷) BEUDANT. Mineral. 615-1852. — (¹⁸) GOYDER. Chem. Centr. Bl. 2-728-1894. — (¹⁹) CAMPBELL. Jahreshb. 170-1860. — (²⁰) HAMPE. Chem. Zeit. 66-1895. — (²¹) SANDBERGER. Jahrb. Mineral. 222-1864. — (²²) RAMMELSBERG. Mineral. Chemie 2-63-1895. — (²³) SCHMID. Jahreshb. 2228-1886. — (²⁴) CARNOT. C. R. 79-479-1874. — (²⁵) HILGER. N. Jahrb. Min. 1-99-1890. — (²⁶) BERTHIER. An. Min. 4-467-1819; 7-557-1855. — (²⁷) PETERSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 137-596-1869. — (²⁸) SANDBERGER. Jahreshb. 1271-1870. — (²⁹) SIPÖCZ. Jahreshb. 2228-1886; Z. Kryst. 11-215-1885. — (³⁰) RAMMELSBERG. Z. Geol. Gesell. 25-284-1875. — (³¹) SCHNABEL. Mineral. Chemie. Rammelsberg 60-1860. — (³²) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 63-511-1846. — (³³) BERGMANN. J. prakt. Chem. 75-244-1858. — (³⁴) PRIOR. Mineralogical Magazine 8-98-1888. — (³⁵) TSCHERMAK. Jahreshb. 1259-1874. — (³⁶) WINCKLER. Ber. Chem. Gesell. 210-1886. — (³⁷) PETERSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 136-500-1869. — (³⁸) PETZ. An. Ph. Chem. Pogg. 57-472-1842. — (³⁹) SCHARIZER. Jahrb. Geol. Reichsanstalt. Vienne 30-604-1880. — (⁴⁰) RAMMELSBERG. Mineral. Chemie. 2-20-1895. — (⁴¹) REINSCH. J. prakt. Chem. (2)-22-411-1880. — (⁴²) SANDBERGER. Jahreshb. 1281-1878. — (⁴³) MAURO. Jahreshb. 1188-1879. — (⁴⁴) DUBRÉ. C. R. 32-827-1851; An. Min. (4)-19-609-1851. — (⁴⁵) GARRIGOU.

qu'un fragment de vase, provenant des fouilles de Cello (lieu demeuré inhabité depuis le temps des Parthes), était constitué par de l'antimoine sensiblement pur, ne renfermant à dose notable, ni cuivre, ni plomb, ni bismuth, ni zinc, mais seulement des traces de fer.

Préparation. — 1° Procédés industriels. — A. PROCÉDÉS PAR VOIE SÈCHE. — Le minerai le plus fréquemment utilisé est la stibine. Le traitement comporte presque toujours une séparation de la gangue. On opère au moyen de dispositifs différents suivant les usines, mais c'est toujours la fusibilité du sulfure qui est utilisée. Le minerai disposé dans des creusets dont le fond est perforé, ou sur des soles profondes munies d'un trou de coulée est soumis à l'action d'une température suffisante pour produire la fusion du sulfure qui se liquate, et peut être conduit à l'extérieur. Ce sulfure ainsi purifié porte le nom d'*antimoine cru*.

L'antimoine cru, seul ou additionné de poussier de charbon^(46 a) est ensuite soumis au grillage. Cette opération est effectuée sur la sole d'un four à reverbère et nécessite un brassage continu. Le minerai grillé est désigné sous le nom de *scories* ou *scories d'antimoine*. Pour obtenir l'antimoine, on ajoute au minerai grillé du tartre brut ou du charbon et du carbonate de sodium. La réduction a lieu au rouge, elle est due à la fois au mélange réducteur ajouté et au sulfure d'antimoine subsistant encore dans les scories d'antimoine. Le sulfure réagit suivant l'équation : $5\text{Sb}^2\text{O}^4 + 2\text{Sb}^2\text{S}^3 = 10\text{Sb} + 6\text{S O}^2$. On utilise des creusets couverts dans lesquels on laisse l'antimoine se solidifier, la couche supérieure est constituée par des scories riches en sulfure double d'antimoine et de sodium que l'on désigne sous le nom de *crocus*. On les utilise pour la médecine vétérinaire. Le rendement en antimoine est environ de 45 pour 100 du poids du sulfure. La plus ancienne des usines de France pour la fabrication de l'antimoine fut installée à Orléans par Fournier le jeune, d'après Berthier⁽⁴⁷⁾. Le procédé employé différait peu dans ses grandes lignes de la méthode que nous venons de décrire.

On peut encore utiliser pour la réduction du sulfure d'antimoine, le fer métallique. On chauffe, dans un four à reverbère, un mélange en proportions convenables de sulfure d'antimoine, de fer, de sulfate de sodium et de charbon. Berthier⁽⁴⁷⁾ avait indiqué pour 100 parties de sulfure, 42 parties de fer, 10 parties de sulfate de sodium et 2 parties de charbon. L'antimoine ainsi obtenu est arsénifère; on élimine ce métalloïde par une nouvelle fusion en présence de 12 part. 5 de sulfure de fer, 12 part. 5 de carbonate de sodium, 6 part. de sulfure d'antimoine pour 100 parties de métal. Il est parfois nécessaire d'opérer une ou deux nouvelles fusions avec 6 à 7 pour 100 de carbonate de sodium.

En Angleterre, la réduction du sulfure par le fer est faite dans des creusets que l'on dispose dans des fours d'assez grandes dimensions

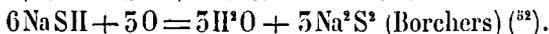
C. R. 84-965-1877. — ⁽⁴⁶⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6)-12-154-1887. — ^(46 a) GEIGER et REIMANN. Mag. Pharm. 17-156-1827. — ⁽⁴⁷⁾ BERTHIER. An. Ch., Ph. (2)-25-370-1824. —

pouvant contenir une quarantaine de creusets. Ces creusets ont une capacité suffisante pour recevoir la charge suivante : 19 kilog. de minerai, 7 kil. 2 de déchets de fer, 1 kil. 8 de sel et 0 kil. 5 de scories de deuxième fusion. Après chaque fusion, on opère une coulée; on fait quatre charges en 12 heures. Le métal est purifié par une deuxième fusion avec 1 dixième de son poids environ d'antimoine cru et 5 à 6 pour 100 de sel. La scorie surnage et est éliminée à l'aide d'une cuillère en fonte. L'antimoine ainsi produit titre 99,5 pour 100, il contient du fer et du soufre. Pour l'obtenir plus pur, et présentant ces cristallisations arborescentes qui sont recherchées dans le commerce, on le soumet à une troisième fusion avec 10 pour 100 d'un fondant constitué par un mélange de 5 pour 100 de potasse d'Amérique et 2 parties d'antimoine cru.

B. PROCÉDÉS PAR VOIE HUMIDE. — La dissolution du sulfure d'antimoine par des réactifs appropriés est utilisée pour les minerais pauvres, lorsque la séparation de l'antimoine cru n'est plus praticable économiquement.

Smith⁽⁴⁸⁾ attaque le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique, et précipite la solution obtenue par le fer ou le zinc. On peut aussi précipiter l'antimoine par l'eau ou l'hydrogène sulfuré⁽⁴⁹⁾. La formation des sulfosels a été également indiquée pour l'extraction du sulfure d'antimoine des minerais pauvres⁽⁵⁰⁻⁵¹⁾.

C. PROCÉDÉS ÉLECTROLYTIQUES. — *a. Procédé Borchers.* — Le sulfure d'antimoine est traité par une solution de monosulfure de sodium. Ce composé est ajouté dans les proportions correspondant à la formule $Sb^2S^3 \cdot 5Na^2S$, on additionne en outre de 2 à 5 pour 100 de chlorure de sodium. On électrolyse la solution sulfoantimonique dans des vases de fer pouvant servir de cathode. La réaction à la cathode serait la suivante : $Sb^2S^3 \cdot 5Na^2S + 5H^2 = Sb^2 + 6NaSH$ et à l'anode :

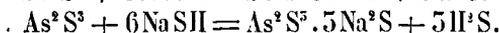


b. Procédé Siemens et Halske. — Le sulfure d'antimoine est dissous, après transformation, en un sulfosel alcalin, par l'action de sulfures, sulhydrates ou polysulfures alcalins.

Le traitement comporte les opérations suivantes :

1° Pulvérisation du minerai ;

2° Traitement par la solution sulfurée qui dissout le sulfure d'antimoine et le sulfure d'arsenic. En supposant l'emploi de la solution de sulfure de sodium, les équations suivantes représentent les réactions effectives :



5° Séparation de la solution des résidus insolubles, à l'aide d'un appareil à succion ;

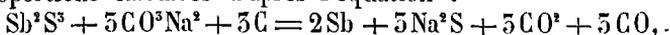
4° Circulation de la solution dans une cuve électrolytique à diaphragmes ;

⁽⁴⁸⁾ SMITH. Chem. Centr. Bl. 16-1872; B. Soc. Ch. (2)-16-389-1871. — ⁽⁴⁹⁾ HERING. Polyt. J. Dingerl 286-287-1892. — ⁽⁵⁰⁾ LAMB. B. Soc. Ch. (1)-2-75-1861. — ⁽⁵¹⁾ KESSELER. J. Pharm. Ch. (5)-40-508-1861. — ⁽⁵²⁾ BORCHERS. Traité d'électrometallurgie 280; Chem. Zeit. 11-1021-

5° Retour de la solution à la cuve d'extraction après dépôt de l'antimoine. Ce liquide sert à l'attaque d'une nouvelle quantité de minerai ⁽⁵⁵⁾.

2° **Autres procédés de préparation.** — En dehors de ces procédés industriels, il convient de citer un certain nombre de préparations qui ont été plus particulièrement appliquées à la production de l'antimoine dans les laboratoires. Les unes, comportant la réduction du sulfure d'antimoine naturel par le charbon et le carbonate de soude, ou encore par un mélange de crème de tartre et de nitre, ne diffèrent en principe des opérations industrielles, que par l'absence d'un grillage préalable de la stibine.

En fondant au creuset un mélange de 8 parties de stibine avec 8 parties de carbonate de sodium et 1 partie de charbon, on obtient 71 pour 100 de l'antimoine du sulfure (Duflos) ⁽⁵⁴⁾. Avec le mélange correspondant aux proportions calculées d'après l'équation :



le rendement n'atteint que 66 pour 100. La durée de la chauffe est plus longue dans ce cas, pour atteindre la fusion complète, et par suite une partie de l'antimoine brûle (Liebig) ⁽⁵⁵⁾.

Berzélius ⁽⁵⁶⁾ chauffait au rouge 8 parties de sulfure avec 6 parties de crème de tartre et 2 à 3 parties de salpêtre, jusqu'à fluidité parfaite de la masse. On maintient la matière en fusion pour permettre au métal de se rassembler et on opère la coulée. La scorie renferme une forte proportion d'antimoine, à l'état de sulfure double d'antimoine et de potassium; le rendement est seulement de 27 pour 100. En supprimant l'azotate de potassium, Liebig ⁽⁵⁵⁾ a obtenu 45 pour 100 de l'antimoine du sulfure.

Le fer, ou un oxyde inférieur de fer, tel que l'oxyde des battitures permettent également la réduction du sulfure pour des opérations de laboratoire [Berthier ⁽⁴⁷⁾, Liebig ⁽⁵⁵⁾]. D'après Berthier ⁽⁴⁷⁾ les proportions suivantes fournissent les meilleurs résultats :

1° 100 parties de stibine, 42 parties de fer métallique, 10 parties de sulfate de soude et 2 parties de charbon. Rendement 60 à 61 pour 100;

2° 100 parties de stibine, 55 à 60 d'oxyde des battitures, 45 à 50 parties de carbonate de soude et 10 parties de charbon. Rendement 65 à 67 pour 100. En remplaçant 50 parties de carbonate de soude par 45 parties de carbonate de potasse, le rendement atteint 69 pour 100.

On réduit très facilement le sulfure d'antimoine par sa fusion avec le double de son poids de ferrocyanure de potassium sous une couche de cyanure de potassium. Le rendement est presque théorique, Levol ⁽⁵⁷⁾ emploie ce mélange pour l'essai de la stibine. L'antimoine obtenu peut renfermer jusqu'à 5 pour 100 de fer. Geelmuysen ^(57 a) réduit la stibine

1887. — ⁽⁵⁵⁾ SIEMENS et HALSKE. Z. angew. Chem. 6-291-1895. — ⁽⁵⁴⁾ DUFLOS. Ar. Apot. 36-277-1843; 38-158-1844. — ⁽⁵⁵⁾ LIEBIG. Mag. Pharm. 35-120; An. Chem. Pharm. Lieb. 19-24-1856. — ⁽⁵⁶⁾ BERZÉLIUS. Traité de chimie. Éd. fr. 2-264-1846. — ⁽⁵⁷⁾ LEVOL. An. Ph. Ch. (5)-46-476-1856. — ^(57 a) GEELMUYDEN. C. R. 130-1026-1400. — ^(57 b) TARUGI. Gaz. chem.

par le carbure de calcium. Tarugi ^(57 b) utilise également ce réducteur pour quelques composés de l'antimoine.

Préparation de l'antimoine pur. — L'antimoine industriel renferme fréquemment du fer, du plomb, du soufre et de l'arsenic, et quelquefois de l'étain. La préparation de l'antimoine pur est effectuée tantôt en partant de l'antimoine commercial, tantôt en partant du minerai ou d'un composé de l'antimoine antérieurement purifié. Le plus souvent les chimistes ont eu surtout pour but l'élimination de l'impureté la plus gênante, c'est-à-dire de l'arsenic qui se trouvait entraîné dans les composés de l'antimoine, destinés aux usages pharmaceutiques. Serullas ⁽⁵⁹⁾ avait en effet constaté la présence de l'arsenic dans un grand nombre de produits pharmaceutiques à base d'antimoine.

Pour l'élimination de l'arsenic, Wöhler ⁽⁶⁰⁾ oxyde l'antimoine commercial par un mélange d'azotate et de carbonate de potassium ($\frac{1}{4}$ parties Sb, 5 parties AzO^3K , 2 parties CO^2K^2). Il se forme de l'antimoniate et de l'arséniate de potassium. Par ébullition avec l'eau, l'arséniate est dissous, et l'antimoniate bien lavé est fondu avec la moitié de son poids de bitartrate de potassium. Le culot pulvérisé est traité par l'eau à l'ébullition pour décomposer l'alliage d'antimoine et de potassium qui se produit dans cette réduction. C. Meyer ⁽⁶¹⁾ préfère l'emploi d'un mélange de une partie $\frac{1}{4}$ d'azotate de sodium et une demi-partie de carbonate de sodium pour une partie d'antimoine arsénical. Pour assurer le départ complet de l'arsenic sous forme soluble, l'antimoine ne doit pas renfermer de fer, de plomb et de cuivre.

On peut chasser complètement l'arsenic sans oxyder complètement l'antimoine commercial. Le traitement de l'antimoine par une quantité d'azotate alcalin insuffisante pour le transformer en antimoniate donne naissance à une scorie formée d'antimoniate et de la plus grande partie de l'arsenic à l'état d'arséniate. Martius ⁽⁶²⁾ chauffe jusqu'à fusion 100 parties d'antimoine et 50 parties de carbonate de potassium. Le métal est fondu une deuxième fois avec 25 pour 100 de son poids d'azotate de potassium, puis le culot produit est chauffé avec $\frac{1}{5}$ de son poids d'anhydride antimonique et finalement le métal est fondu avec $\frac{1}{5}$ de son poids de carbonate de potassium. Buchner ⁽⁶³⁾ prive l'antimoine d'arsenic par des fusions successives avec du nitre :

1 ^{re} fusion :	8 parties antimoine commercial avec une partie nitre.
2 ^e —	10 — culot précédent avec une partie nitre.
3 ^e —	27 — — — — deux parties nitre.

D'autres modes de préparations d'antimoine exempt d'arsenic sont basés sur l'affinité de ce corps simple pour le soufre. Liebig ⁽⁶⁴⁾ fond, dans

ital. 29-509-1890. — ⁽⁵⁸⁾ J. et H. PATINSON. J. Soc. Chem. Ind. 17-214-1898. — ⁽⁵⁹⁾ SÉRULLAS. J. Pharm. Ch. (2)-6-588-1820; (2)-7-451-1821. — ⁽⁶⁰⁾ WÖHLER. J. Pharm. Ch. (2)-19-558-1855. — ⁽⁶¹⁾ MEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. 66-228-1848. — ⁽⁶²⁾ MARTIUS. Ar. Kastner 24-253. — ⁽⁶³⁾ BUCHNER. Rep. für Pharm. 44-255-1855. — ⁽⁶⁴⁾ J. LIEBIG. J. Pharm. Ch.

un creuset de Hesse, 16 parties d'antimoine du commerce avec 2 parties de carbonate de soude sec et une partie de sulfure. Après refroidissement, on casse le creuset, on sépare la scorie et on fond de nouveau le culot avec une fois et demie son poids de carbonate de sodium sec. On maintient en fusion pendant une heure. Enfin une troisième fusion est faite avec une partie de carbonate. Schill⁽⁶⁵⁾ conseille d'ajouter de temps en temps une petite quantité de nitre. Enfin, d'après Bensch⁽⁶⁶⁾, l'arsenic ne disparaît complètement que si l'antimoine contient du fer, aussi insiste-t-il sur l'addition de 2 pour 100 de sulfure de fer. Dans ce procédé, les métaux accompagnant l'antimoine seraient également séparés sous forme de composés sulfurés passant dans la scorie (Liebig)⁽⁶⁴⁾.

Duflos⁽⁶⁷⁾, puis Buchner et Herberger^(67 a) transforment l'antimoine en sulfate basique par l'action de l'acide sulfurique, puis de l'eau sur le sulfate primitivement formé. Ce sulfate basique est additionné de 0,2 à 0,4 de son poids de fluorure de calcium finement pulvérisé. Sous l'action de la chaleur, il se produit du fluorure d'arsenic très volatil. Le résidu est lavé à l'eau, séché et réduit par fusion dans un creuset fermé avec la moitié de son poids de bitartrate de potassium.

Artus⁽⁶⁸⁾ traite le sulfure d'antimoine par l'acide sulfurique et le chlorure de sodium et décompose la solution de chlorure par l'eau. L'oxychlorure d'antimoine desséché est mélangé avec 80 pour 100 de carbonate de sodium et 20 pour 100 de charbon pulvérisé, on chauffe jusqu'à fusion et l'on maintient à l'état liquide 15 à 20 minutes. La purification de l'antimoine, par son passage à l'état d'oxychlorure, a été également utilisée par Popper⁽⁶⁹⁾.

L'émétique, purifié par plusieurs cristallisations, peut encore servir à la préparation de l'antimoine pur. Capitaine⁽⁷⁰⁾ réduit l'émétique par calcination, il ajoute une petite quantité de salpêtre et lave ensuite le culot pulvérisé à l'eau bouillante pour éliminer le potassium qui s'y trouve à l'état d'antimoniure, ou il soumet le culot à une deuxième fusion en présence d'acide antimonique. Dexter⁽⁷¹⁾ transforme l'émétique en antimoniate par fusion avec du nitre et additionne de potasse caustique. La solution d'antimoniate de potassium est précipitée par la solution de chlorure de sodium qui donne le sel de sodium insoluble. Ce dernier, traité par l'acide nitrique, fournit l'acide antimonique pur, qui est réduit par le charbon.

Enfin Lefort⁽⁷²⁾ transforme l'antimoine en acide méta-antimonique par l'action de l'acide azotique. Le produit est lavé avec soin et additionné, après avoir été égoutté, de sucre en poudre (50 à 40 gr. pour les acides provenant de la transformation de 250 grammes d'antimoine). On obtient

(2)-22-645-1856. — (65) SCHILL. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **104**-225-1857. — (66) BENSCH. *J. Pharm. Ch.* (5)-**14**-444-1848. — (67) DUFLOS. *Ar. Apot.* **36**-277-1845; **38**-158-1844. — (67 a) BUCHNER et HERBERGER. *Rep. für Pharm.* **38**-581-1851. — (68) ARTUS. *J. prakt. Chem.* **8**-127-1873. — (69) POPPER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **233**-154-1886. — (70) CAPITAIN. *An. Ph. Chem. Pogg.* **100**-565-1857. — (71) DEXTER. *J. Pharm. Ch.* (2)-**25**-516-1859. — (72) LE-

une pâte que l'on calcine dans un creuset de terre. L'antimoine ainsi préparé ne renfermerait plus d'arsenic.

Propriétés physiques. — L'antimoine possède l'éclat métallique et sa couleur est d'un blanc bleuâtre. Pulvérisé, il acquiert une teinte plus foncée, mais par une forte compression, il reprend son éclat ordinaire (Spring) ^(72 a). Précipité de ses solutions par un réducteur quelconque, il forme une poudre noire. L'aspect de la cassure de l'antimoine varie avec la pureté et la rapidité de sa solidification. Refroidi brusquement, sa texture est grenue, tandis que lorsqu'il est abandonné au refroidissement lent et qu'il est à peu près pur, elle est plutôt lamelleuse et la surface du lingot présente des groupements cristallins rappelant les feuilles de fougère.

L'antimoine cristallise dans le système rhomboïdal ^(73 à 83). Rhomboèdre de 87°, 7. Dureté 3 à 5,5 ⁽⁸⁴⁾. Jannettaz ⁽⁸⁵⁾ a étudié la propagation de la chaleur dans les cristaux d'antimoine.

La densité de l'antimoine a fait l'objet de nombreuses déterminations. Nous avons pu relever les résultats suivants : 6,860 (Bergmann) ⁽⁸⁶⁾, 6,702 (Brisson) ⁽⁸⁷⁾, 6,712 (Hatchett) ⁽⁸⁸⁾, 6,6101 (Breithaupt) ⁽⁸⁸⁾, 6,646 (Mohn) ⁽⁸⁸⁾, 6,852 (Muschenbrock) ⁽⁸⁸⁾, 6,755 (Bockmann) ⁽⁸⁸⁾, 6,7006 (Karsten), 6,705 à 5°, 75 (Dexter) ⁽⁹⁰⁾, 6,715 (Marchand et Scheerer) ⁽⁹¹⁾, 6,697 (Schröder) ⁽⁹²⁾, 6,713 à 14° (Matthiesen) ⁽⁹⁵⁾, 6,62 à 0° (Quinke) ⁽⁹⁴⁾, 6,702 (Cooke) ⁽⁹³⁾, 6,675 à 15°, 5 (Spring) ⁽⁹⁶⁾, 6,697 (Wertheim) ⁽⁹⁷⁾. La densité augmente avec la compression. Spring ⁽⁹⁶⁾ a trouvé pour l'antimoine comprimé à 20 000 atm. 6,755 à 15° et 6,740 à 16°. La densité varie également avec la trempe : antimoine sans trempe ni recuit $D^0 = 6,757$; antimoine trempé et recuit à 560° $D^0 = 6,725$ (Isidore Pierre) ⁽⁹⁸⁾. L'antimoine distillé a pour densité 6,61781 à 20°, par compression la densité atteint 6,6909 ⁽⁹⁹⁾.

Chaleur spécifique :	0,0507 (Dulong et Petit) ⁽¹⁰⁰⁾ .
—	0,05077 (Regnault) ⁽¹⁰¹⁾ .
—	0,0523 (Kopp) ⁽¹⁰⁴⁾ .
—	0,0509 (Laborde) ⁽¹⁰³⁾ .

PORT. J. Pharm. Ch. (5)-28-95-1855. — ^(72 a) SPRING. An. Ch. Ph. (5)-22-186-1881. — ⁽⁷⁵⁾ G. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 77-145-1849. — ⁽⁷⁴⁾ MARX. J. Chem. Ph. Schweig. 59-214-1850. — ⁽⁷⁶⁾ BREITHAUPT. J. Chem. Ph. Schweig. 52-169-1828. — ⁽⁷⁶⁾ ELSNER. J. prakt. Chem. 22-344-1844; 20-71-1840. — ⁽⁷⁷⁾ LASPEYRES. Z. Geol. Ges. 27-574-1875. — ⁽⁷⁸⁾ RÖMER. Jahrb. Min. 18-1848. — ⁽⁷⁹⁾ LASPEYRES. Jahrb. Min. 40-1884 et MUGGE 183-1886. — ⁽⁸⁰⁾ RANMELSBERG. Kryst. Chem. 19-1855. — ⁽⁸¹⁾ ZENGER. Répertoire de chimie pure, 5-96-1863. — ⁽⁸²⁾ J. COOKE. Am. J. Sc. (2)-31-91-1861. — ⁽⁸³⁾ RETGERS. Z. anorg. Chem. 4-415-1893. — ⁽⁸⁴⁾ RYDBERG. Oros. 33-353. — ⁽⁸⁵⁾ JANNETTAZ. An. Ch. Ph. (4)-29-38-1875. — ⁽⁸⁶⁾ BERGMANN. Opuscul. Chim. 3-164-1780. — ⁽⁸⁷⁾ BRISSON. Pesanteur spécifique des corps. Paris, 1787. — ⁽⁸⁸⁾ BÖTTGER. Tabellarische des specif. Gew. d. Körper. Frankfurt, 1857. — ⁽⁹⁰⁾ DEXTER. An. Ph. Chem. Pogg. 100-567-1857. — ⁽⁹¹⁾ MARCHAND et SCHEERER. J. prakt. Chem. 27-495-1842. — ⁽⁹²⁾ SCHRÖDER. An. Ph. Chem. Pogg. 107-115; 106-226-1859. — ⁽⁹⁵⁾ MATTHIESEN. An. Ph. Chem. Pogg. 110-21-1860. — ⁽⁹⁴⁾ QUINKE. An. Ph. Chem. Pogg. 135-642-1868. — ⁽⁹³⁾ COOKE. Tabl. of Spec. grav. sol. and liq. F. W. Clarke. London, 1888. — ⁽⁹⁶⁾ SPRING. Ber. Chem. Gesell. 16-2724-1883. — ⁽⁹⁷⁾ WERTHEIM. An. Ph. Chem. Pogg. Suppl. 2-1-1848. — ⁽⁹⁸⁾ ISIDORE PIERRE. Mém. Ac. Caen, 177-1855. — ⁽⁹⁹⁾ KAHLBAUM, ROTH et SIEDLER. Z. anorg. Chem. 29-292-1902. — ⁽¹⁰⁰⁾ DULONG et PETIT. An. Ph. Ch. (2)-7-146-1818. — ⁽¹⁰¹⁾ REGNAULT. An. Ph. Ch. (2)-73-42-1840. — ⁽¹⁰³⁾ LABORDE. C. R. 123-227-1896. — ⁽¹⁰⁴⁾ KOPP. An. Ch. Ph. (3)-34-

La chaleur spécifique de l'antimoine distillé est 0,04957 et pour l'antimoine distillé comprimé 0,04975 (Kahlbaum, Roth et Siedler) ⁽⁹⁹⁾.

$$\begin{array}{l} \text{Coefficient de dilatation cubique.} \quad \left\{ \begin{array}{l} 0.0055 \text{ (Kopp) }^{(104)}. \\ 0.00516 \text{ (Matthiessen) }^{(105)}. \end{array} \right. \\ \text{Coefficient de dilatation linéaire.} \quad \cdot \quad 0,1152 \text{ (Fizeau) }^{(106)}. \end{array}$$

Le point de fusion de l'antimoine est environ de 650°. Les déterminations anciennes comprises entre 425° et 450° ont été faites vraisemblablement avec un métal impur. PF : 629°,54 (Heycock et Neuville) ⁽¹⁰⁷⁾; 652° (H. Gautier) ⁽¹⁰⁸⁾; 650°,5 (Hollborn et Day) ⁽¹⁰⁹⁾; 650° (Van Aubel) ⁽¹¹⁰⁾. A la température de fusion, la densité de l'antimoine liquide est 6,620 selon Quinke ⁽¹¹⁵⁾. Elle serait plus grande que celle de l'antimoine solide vers cette même température d'après Nies et Winkelmann ⁽¹¹⁴⁾. Marx ⁽¹¹³⁾ admet au contraire que l'antimoine ne se dilate pas par solidification.

La conductibilité calorifique est 26,5, celle de l'argent étant 100, et la conductibilité électrique de 4,29 à 18°,7 (Matthiessen) ⁽¹¹⁶⁾.

Sous la pression ordinaire, l'antimoine est peu volatil au-dessous de 1000°. Dans le vide, sa volatilisation est déjà sensible à 292° (Demarçay) ⁽¹¹⁷⁾. On peut même le sublimer complètement (Schuller) ^(117 a). Le point d'ébullition est compris entre 1090° et 1600° d'après Carnelley et Williams ⁽¹¹⁸⁾, au-dessus de 1500° selon Meyer ⁽¹¹⁹⁾, et entre 1500° et 1700° suivant Meyer et Biltz ⁽¹²⁰⁾.

Meyer et Mensching ⁽¹²¹⁾ avaient tout d'abord admis pour la densité de vapeur 12,52 à 1457°, mais la température d'ébullition n'était pas atteinte et plus tard Biltz et Meyer ⁽¹²²⁾ obtinrent les résultats suivants : 10,745 à 1572° et 9,78 à 1640°. La densité diminue donc avec l'élévation de la température et tend vers la valeur correspondant à $\text{Sb}^2 = 8,29$. La réfraction dans les composés, pour la ligne A est 2,57 (Van Aubel) ⁽¹²⁵⁾. La réfraction atomique est à peu près égale dans les deux chlorures d'antimoine, comme dans le cas du phosphore, mais elle est plus grande pour les composés organiques (Ghira) ^(125 a).

Dans la flamme du gaz tonnant, l'antimoine fournit un très beau spectre de bandes, mais peu de lignes (Hartley) ⁽¹²⁴⁾. Le spectre de l'antimoine comprend un très grand nombre de raies brillantes, surtout dans l'orangé, le vert et le violet. Ce spectre fut étudié d'abord par Masson ⁽¹²³⁾, puis par Thalen ⁽¹²⁶⁾, Ditte ⁽¹²⁷⁾, et divers auteurs ^(128 à 136). Le spectre d'arc a été

350-1852; *An. Chem. Pharm. Lieb.* **81**-34-1852. — ⁽¹⁰⁸⁾ MATTHIENSEN. *An. Ph. Chem. Pogg.* **43**-500-1858. — ⁽¹⁰⁶⁾ FIZEAU. *An. Ch. Ph.* (4)-**8**-355-1866. — ⁽¹⁰⁷⁾ HEYCOCK et NEUVILLE. *J. Chem. Soc.* **67**-186-1895. — ⁽¹⁰⁸⁾ H. GAUTIER. *C. R.* **123**-112-1896. — ⁽¹⁰⁹⁾ HOLLBORN et DAY. *Druck's Annal der Physik.* **2**-554-1900. — ⁽¹¹⁰⁾ VAN AUBEL. *C. R.* **132**-1266-1901. — ⁽¹¹⁵⁾ QUINKE. *Bull.* **135**-621-1868. — ⁽¹¹⁴⁾ NIES et WINKELMANN. *An. Ph. Chem. Pogg.* **249**-70-1881. — ⁽¹¹³⁾ MARX. *J. Chem. Ph. Schweig.* **58**-464-1850. — ⁽¹¹⁶⁾ MATTHIENSEN. *An. Ch. Ph.* (5)-**54**-255-1858. — ⁽¹¹⁷⁾ DEMARÇAY. *C. R.* **95**-185-1882. — ^(117 a) SCHULLER. *An. Ph. Chem. Pogg.* (2)-**18**-324-1885. — ⁽¹¹⁸⁾ CARNELLEY et WILLIAMS. *Chem. N.* **39**-286-1879; *J. Chem. Soc.* **35**-565-1879. — ⁽¹¹⁹⁾ MEYER. *Ber. Chem. Gesell.* **20**-497-1887. — ⁽¹²⁰⁾ MEYER et BILTZ. *Ber. Chem. Gesell.* **725**-1889. — ⁽¹²¹⁾ MEYER et MENSCHING. *J. Pharm. Ch.* (5)-**16**-555-1887; *An. Chem. Pharm. Lieb.* **240**-317-1887. — ⁽¹²²⁾ BILTZ et MEYER. *B. Soc. Ch.* (3)-**2**-250-1889; *Ber. Chem.*

plus particulièrement décrit par Kayser et Runge ⁽¹³⁵⁾ et le spectre d'étincelles par Exner et Haschek ⁽¹³⁵⁾, puis par Hemsalech ⁽¹³⁰⁾.

Propriétés chimiques. — 1° *Action des métalloïdes.* — L'antimoine est sans action sur l'hydrogène.

Les métalloïdes de la première famille l'attaquent très facilement. Le fluor donne à froid une combustion vive avec production d'un fluorure blanc solide (H. Moissan) ⁽¹³⁷⁾. L'antimoine s'enflamme également à froid dans le chlore, alors même que ce gaz est parfaitement sec (Cooper) ^(136 a).

L'antimoine est inaltérable dans l'air et l'oxygène secs à la température ordinaire, mais il s'oxyde lentement à l'air humide ^(138 à 140), surtout lorsqu'il est très divisé (Ditte) ⁽¹⁷²⁾; à chaud, il brûle dans l'oxygène sec avec un vif éclat et un grand dégagement de chaleur. Si l'on projette l'antimoine fondu dans l'air, il s'enflamme en donnant d'épaisses fumées blanches d'oxyde. L'ozone fournit facilement l'oxyde Sb^2O^5 (Schonbein) ⁽¹⁴¹⁾.

Le soufre réagit à chaud en donnant le trisulfure Sb^2S^3 ^(144 a). On peut obtenir, d'après Spring ^(144 b), la combinaison avec le soufre par l'action d'une pression de 6500 atm. Le sélénium et le tellure s'y combinent également par voie de fusion.

L'azote ne se combine pas à l'antimoine, mais le phosphore et l'arsenic s'y unissent facilement. Le bore ne l'attaque pas (H. Moissan) ⁽¹⁴²⁾.

L'antimoine, chauffé avec le silicium jusqu'à la température de fusion de ce dernier, ne donne pas de combinaisons. Avec l'étain, il fournit facilement des alliages binaires et ternaires ^(144 à 149).

2° *Action des métaux.* — Les métaux alcalins se combinent directement à l'antimoine avec dégagement de chaleur et de lumière. Le composé $SbNa^3$ a été obtenu par Joannis en faisant réagir l'antimoine sur le sodammonium (Joannis) ⁽¹⁵⁰⁾. Ce corps a été préparé à l'état cristallisé par Lebeau ⁽¹⁵¹⁾, en traitant l'antimoine par le sodium en excès; le métal

Gesell. 22-725-1880. — ⁽¹²⁵⁾ VAN AUBEL. OPOZ. 30-565. — ^(123 a) GHIRA. B. Soc. Ch. (5)-16-1225-1896. — ⁽¹²⁴⁾ HARTLEY. Chem. N. 67-279-1893. — ⁽¹²³⁾ MASSON. An. Ch. Ph. (5)-31-505-1851. — ⁽¹²⁶⁾ THALEN. An. Ch. Ph. (4)-18-243-1860. — ⁽¹²⁷⁾ DITTE. C. R. 73-625 et 758-1871. — ⁽¹²⁸⁾ KIRSCHOFF. Akad. Berlin, 1861. — ⁽¹²⁹⁾ HUGGINS. Phil. Trans. 159-1864. — ⁽¹³⁰⁾ LOCKYER. Phil. Trans. 569-1875. — ⁽¹³¹⁾ HARTLEY et ADENEY. Phil. Trans. 126-1884. — ⁽¹³²⁾ LIVEING et DEWAR. Phil. Trans. 221-1885. — ⁽¹³³⁾ KAYSER et RUNGE. Abh. Akad. Berlin, 1893. — ⁽¹³⁴⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. Spectres lumineux. Paris, 150-1874. — ⁽¹³⁵⁾ EXNER et HASCHKEK. Sitz. Akad. Wien. 106-546-1897. — ⁽¹³⁶⁾ HEMSALÉCH. Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles. Paris, 105-1901. — ^(136 a) COOPER. J. Chem. Soc. 43-153-1885. — ⁽¹³⁷⁾ H. MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-12-525-1887; 24-247-1891. — ⁽¹³⁸⁾ BERGMANN. An. Ch. (1)-26-84-1798. — ⁽¹³⁹⁾ PROUST. An. Ph. Gilbert. 25-186-1807. — ⁽¹⁴⁰⁾ BENZÉLIUS. J. Chem. Ph. Schweig. 6-144-1812; 22-69-1818. — ^(140 a) BAKER et DIXON. Proc. Roy. Soc. 45-1-1889. — ⁽¹⁴¹⁾ SCHONBEIN. An. Ph. Chem. Pogg. 75-562-1848; J. prakt. Chem. 66-272-1855. — ^(141 a) GEITNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 129-559-1864. — ^(141 b) SPRING. Ber. Chem. Gesell. 999-1885. — ⁽¹⁴²⁾ MOISSAN. C. R. 114-619-1892. — ⁽¹⁴³⁾ VIGOUROUX. An. Ch. Ph. (7)-12-169-1897. — ⁽¹⁴⁴⁾ THÉNARD. An. Ch. (1)-55-276-1805. — ^(144 a) RONIQUET. An. Ch. Ph. (2)-5-149-1817. — ⁽¹⁴⁵⁾ CHARPY. C. R. 124-957-1897. — ⁽¹⁴⁶⁾ G. W. THOMSON. J. Chem. Soc. 74-97-1898. — ⁽¹⁴⁷⁾ STEAD. J. Chem. Soc. 74-293-1898. — ⁽¹⁴⁸⁾ CHARPY. C. R. 126-1645-1898. — ⁽¹⁴⁹⁾ STEAD. J. Soc. Chem. Ind. 16-200 et 509-1897. — ⁽¹⁵⁰⁾ JOANNIS. C. R. 114-585-1892. — ⁽¹⁵¹⁾ LEBEAU. C. R. 130-505-1900. — ⁽¹⁵²⁾ LEBEAU. C. R. 134-284-1902. — ⁽¹⁵³⁾ H. MOISSAN.

non combiné servant de dissolvant, l'antimoniure cristallise. On l'isole en éliminant le métal alcalin par l'ammoniac liquide. Cet auteur a en outre préparé l'antimoniure de lithium $SbLi^2$ ⁽¹⁵³⁾.

Le calcium fournit également un antimoniure par union directe (H. Moissan) ⁽¹⁵⁵⁾. Un antimoniure de calcium se produit encore dans la réduction de l'antimoniate de calcium par le charbon au four électrique (Lebeau).

L'antimoine forme des alliages avec le magnésium, le zinc, le cadmium; Herschkowitz ^(154 a) a signalé le composé $SbZn^2$. Avec l'aluminium, on obtient un composé défini $SbAl$, dont le point de fusion est bien supérieur à celui de ses éléments (H. Gautier) ^(160 à 162).

On connaît également des alliages avec le fer ⁽¹⁶³⁾, le nickel, le molybdène ⁽¹⁶⁴⁾, l'argent ^(148-187 et 200), le cuivre ^(145-146 et 165), l'or et le plomb ^(147-153 et 166 à 168). Humphreys ⁽¹⁶⁹⁾ a étudié la diffusion de l'antimoine dans le mercure.

3° *Action des corps composés.* — Le gaz chlorhydrique n'attaque pas l'antimoine, et sa solution est également sans action si l'on opère à l'abri de l'air. La dissolution partielle de l'antimoine commercial dans l'acide chlorhydrique est due à la présence des impuretés solubles telles que le sulfure d'antimoine ⁽¹⁷⁰⁻¹⁷¹⁾, et aussi au rôle de l'oxygène qui a été nettement démontré par Ditte et Metzner ⁽¹⁷²⁾. L'antimoine précipité de ses solutions par le fer n'est pas rapidement attaqué par l'acide chlorhydrique étendu, même en présence de l'air [Classen ⁽¹⁷⁵⁾, Thiele ⁽¹⁷⁴⁾].

L'antimoine fondu ne commence à décomposer l'eau que vers le rouge vif; il se produit de fines aiguilles blanches d'oxyde cristallisé (Regnault) ⁽¹⁷³⁾. L'antimoine divisé s'oxyde dans l'eau aérée, froide ou chaude. Si l'on vient à laver de l'antimoine pur avec de l'eau distillée, on trouve toujours de l'oxyde dans la liqueur (Ditte et Metzner) ⁽¹⁷²⁾, même en présence de réducteurs (Thiele) ⁽¹⁷⁴⁾.

L'eau oxygénée en liqueur alcaline fournit un antimoniate (Clarke) ⁽¹⁷⁶⁾.

L'hydrogène sulfuré attaque l'antimoine au-dessus de 560° , en fournissant du trisulfure (Pelabon) ⁽¹⁷⁷⁾. L'acide azothydrique dissout l'antimoine

- C. R. **127-584-1898**; An. Ch. Ph. (7)-**18-305-1899**. — ⁽¹⁵⁴⁾ COOKE. Chem. N. **1-224-1860**. — ^(154 a) HERSCHKOWITZ. Z. ph. Chem. **27-123-1898**. — ⁽¹⁵⁵⁾ CHARPY. C. R. **126-1645-1898**. — ⁽¹⁵⁶⁾ REINDERS. Z. anorg. Chem. **25-115-1900**. — ⁽¹⁵⁷⁾ HEYCOCK et NEVILLE. J. Chem. Soc. **72-245-1897**. — ⁽¹⁵⁸⁾ BURMAN. Chem. Centr. Bl. **806-1903**. — ⁽¹⁵⁹⁾ BECQUEREL. An. Ch. Ph. (4)-**8-408-1866**. — ⁽¹⁶⁰⁾ H. GAUTIER. C. R. **123-109 et 172-1896**. — ⁽¹⁶¹⁾ VAN AUBEL. Chem. Centr. Bl. **1197-1898**. — ⁽¹⁶²⁾ CAMPBELL et MATHEWS. Am. Chem. J. **255-1902**; B. Soc. Ch. (5)-**28-627-1902**. — ⁽¹⁶³⁾ MARY. Z. ph. Chem. **38-296-1901**. — ⁽¹⁶⁴⁾ STAVENHAGEN et SCHUCHARD. Ber. Chem. Gesell. **35-909-1902**. — ⁽¹⁶⁵⁾ LE CHATELIER. *Contrib. étude alliages métal.* Paris, 1901. — ⁽¹⁶⁶⁾ GHÉLIN. An. Ch. (1)-**8-519-1791**. — ^(166 a) RICHE. C. R. **55-145-1862**. — ⁽¹⁶⁷⁾ F. DE JUSSIEU. An. Ch. Ph. (5)-**18-158-1879**. — ⁽¹⁶⁸⁾ NISSENSON et SIEDLER. Chem. Centr. Bl. **868-1903**. — ⁽¹⁶⁹⁾ HUMPHREYS. J. Chem. Soc. **69-1679-1896**; Proc. **220-1896**. — ⁽¹⁷⁰⁾ CHAUDET. An. Ch. Ph. (2)-**3-576-1816**. — ⁽¹⁷¹⁾ H. DE PLANITZ. B. Soc. Ch. (2)-**24-69-1875**. — ⁽¹⁷²⁾ DITTE et METZNER. C. R. **115-956-1892**. — ⁽¹⁷³⁾ CLASSEN. J. prakt. Chem. **92-477-1864**. — ⁽¹⁷⁴⁾ THIELE. An. Chem. Pharm. Lieb. **263-361-1891**. — ⁽¹⁷⁵⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-**62-562-1851**. — ⁽¹⁷⁶⁾ CLARKE. J. Chem. Soc. **63-886-1893**. — ⁽¹⁷⁷⁾ PELABON. C. R. **130-914-1900**. — ^(177 a) CER-

mais la liqueur ne donne par évaporation qu' de l'acide antimonieux (Curtius et Darapsky) ^(177 a).

En chauffant l'antimoine dans un courant d'anhydride sulfureux, (Schiff) ⁽¹⁷⁸⁾ obtient difficilement du trisulfure d'antimoine rouge; d'après Uhl ⁽¹⁷⁹⁾, il se produit dans cette action un mélange d'oxyde et de trisulfure. Avec la solution aqueuse, il se forme à 200° en tube scellé du trisulfure cristallin (Gertner) ^(141 a).

L'antimoine réduit est transformé en oxyde par le bioxyde d'azote (Sabatier et Senderens) ⁽¹⁸⁰⁾.

Les anhydrides phosphoreux et arsénieux sont réduits par l'antimoine si on les chauffe avec ce dernier corps en tubes scellés remplis d'anhydride carbonique (Kraft et Neumann) ⁽¹⁸¹⁾.

Les composés halogénés des métalloïdes réagissent pour la plupart sur l'antimoine. Le trichlorure de phosphore fournit du trichlorure d'antimoine et du phosphore amorphe (Michaëlis) ⁽¹⁸²⁾, le pentachlorure donne très facilement, à basse température, du trichlorure d'antimoine et du trichlorure de phosphore (Baudrimont) ⁽¹⁸³⁾. Le chlorure de sulfuryle réagit suivant l'équation : $2\text{Sb} + 5\text{SO}^2\text{Cl}^2 = 5\text{SO}^2 + 2\text{SbCl}^3$; avec le chlorure de pyrosulfuryle on a : $5\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2 + 2\text{Sb} = 2\text{SbCl}^3 + 3\text{SO}^5 + 3\text{SO}^2$; le chlorure de thionyle donne : $6\text{Sb} + 6\text{SOCl}^2 = \text{Sb}^3\text{S}^3 + 4\text{SbCl}^2 + 5\text{SO}^2$ (Heumann et Köchlin) ⁽¹⁸⁴⁾. Le chlorure de nitrosyle fournit à la température ordinaire du trichlorure d'antimoine qui forme facilement, avec un excès de chlorure de nitrosyle, un composé double (Sudborough) ⁽¹⁸⁵⁾.

Les acides sulfurique et azotique attaquent l'antimoine. L'acide sulfurique étendu ne réagit point, mais l'acide concentré le dissout en le transformant en sulfate. Le bisulfate de potassium l'attaque également (Websky) ⁽¹⁸⁶⁾. L'acide azotique fournit, avec l'antimoine, des produits différents suivant la température et la concentration de l'acide. Il en résulte le plus souvent un mélange d'oxyde Sb^2O^3 et d'acide antimonique [Millon ⁽¹⁸⁷⁾, Rose ⁽¹⁸⁸⁾, Lefort ⁽¹⁸⁹⁾]. Dans cette réaction, une partie de l'acide azotique peut être réduite et fournir de l'ammoniaque, que l'on retrouve en traitant la solution par un alcali (Personne) ⁽¹⁹⁰⁾. En présence d'acide tartrique, la dissolution de l'antimoine dans l'acide azotique a lieu rapidement (Streng) ⁽¹⁹¹⁾. L'antimoine ne donne pas de combustion vive dans la vapeur d'acide azotique (P. Austen) ⁽¹⁹²⁾. L'eau régale chlorhydrique permet de dissoudre l'antimoine, en donnant du pentachlorure; on peut, en réduisant convenable-

TIUS ET DARAPSKY, J. prakt. Chem. **61**-410-1900. — ⁽¹⁷⁸⁾ H. SCHIFF, An. Chem. Pharm. Lich. **117**-92-1861. — ⁽¹⁷⁹⁾ UHL, Ber. Chem. Gesell. **2154**-1890. — ⁽¹⁸⁰⁾ SABATIER ET SENDERENS, B. Soc. Ch. (3)-**7**-504-1892. — ⁽¹⁸¹⁾ KRAFT ET NEUMANN, Ber. Chem. Gesell. **34**-565-1901. — ⁽¹⁸²⁾ MICHAËLIS, J. prakt. Chem. (2)-**4**-452-1871. — ⁽¹⁸³⁾ BAUDRIMONT, An. Ch. Ph. (4)-**2**-12-1864. — ⁽¹⁸⁴⁾ HEUMANN ET KÖCHLIN, Ber. Chem. Gesell. **419** et **1737**-1882; **482** et **1625**-1885. — ⁽¹⁸⁵⁾ SUDBOROUGH, J. Chem. Soc. **59**-665-1891. — ⁽¹⁸⁶⁾ WEBSKY, Z. anal. Chem. **11**-124-1872. — ⁽¹⁸⁷⁾ MILLON, An. Ch. Ph. (3)-**6**-101-1842. — ⁽¹⁸⁸⁾ A. ROSE, An. Ph. Chem. Pogg. **53**-161-1841. — ⁽¹⁸⁹⁾ LEFORT, J. Pharm. Ch. (3)-**28**-93-1855. — ⁽¹⁹⁰⁾ PERSONNE, B. Soc. Ch. (1)-**1**-165-1864. — ⁽¹⁹¹⁾ STRENG, Polyt. J. Dingler **151**-389-1859. — ⁽¹⁹²⁾ P. AUSTEN.

ment les proportions d'acide azotique, obtenir du trichlorure [Robiquet⁽¹⁹⁵⁾, Cooke⁽¹⁹⁴⁾].

L'antimoine est, en outre, facilement attaqué par un certain nombre d'oxydants (permanganates, azotates alcalins)⁽¹⁹⁸⁾. Ce métalloïde peut aussi réduire quelques solutions salines : perchlorure de fer⁽¹⁹⁹⁾, sulfate ferrique, ferrocyanure de potassium⁽¹⁹⁷⁾, chlorure d'or⁽¹⁹⁸⁾. En présence de l'azotate d'argent en solution concentrée, l'antimoine fournit un dépôt noir d'antimoniure d'argent, qui, par un contact prolongé, s'oxyde en même temps que l'acidité de la liqueur diminue [Senderens⁽¹⁹⁹⁾, Poleck et Thümmel⁽²⁰⁰⁾].

Parmi les composés organiques réagissant sur l'antimoine, il faut rappeler les iodures alcooliques, qui fournissent les stibines (Cahours)⁽²⁰¹⁾. En présence de l'oxygène de l'air, l'antimoine est susceptible de se dissoudre dans quelques acides organiques à fonctions mixtes ou polybasiques (Moritz et Schneider)⁽²⁰²⁾.

Propriétés physiologiques. — L'antimoine métallique est un corps peu important au point de vue physiologique, mais sous forme de composés, il possède une grande activité et devient rapidement toxique. L'étude physiologique des composés de l'antimoine a donné lieu à un très grand nombre de recherches que nous ne pouvons résumer ici. Il résulte des récentes observations de Pouchet que sa localisation est très différente de celle de l'arsenic. On ne le rencontre ni dans le cerveau, ni dans la moelle, ni dans les muscles. Les os en renferment des traces, les poils et la peau une proportion un peu plus forte, mais c'est dans le tube digestif qu'on le retrouve en plus grande quantité. Son action toxique se manifeste pour des doses plus élevées que pour l'arsenic. Mélangé avec ce dernier corps, il semble en accroître la toxicité (Pouchet)^(202 a).

États allotropiques. — L'antimoine paraît exister, comme les métalloïdes voisins, le phosphore et l'arsenic, sous plusieurs états allotropiques, mais nos connaissances sur ce sujet sont encore fort incomplètes.

En 1855, Gore⁽²⁰⁵⁾, en soumettant à l'électrolyse des solutions acides concentrées de chlorure, de bromure ou d'iodure d'antimoine, obtint des dépôts amorphes d'un blanc d'argent, et d'une densité de 5,74 à 5,85. Cet antimoine amorphe a la propriété d'être explosif et de se transformer ainsi brusquement en antimoine ordinaire. Il fut regardé comme une nouvelle variété de ce métalloïde. Cependant il retient toujours une certaine quantité de corps halogène et sa densité, dans les cas de l'électrolyse des solutions de bromure, s'abaisse à 5,44 et à 5,25 pour l'iodure. Sa

Chem. N. 59-208-1889. — ⁽¹⁹⁵⁾ ROBICQUET, An. Ch. Ph. (2)-4-165-1817. — ⁽¹⁹⁴⁾ COOKE, Proc. Am. Acad. 13-18-1877. — ⁽¹⁹⁸⁾ SLATER, J. prakt. Chem. 60-247-1865. — ⁽¹⁹⁶⁾ ATTFIELD, Z. anal. Chem. 9-107-1870. — ⁽¹⁹⁷⁾ BÖTTGER, J. prakt. Chem. (2)-9-195-1874. — ⁽¹⁹⁸⁾ DEXTER, An. Ph. Chem. Pogg. 100-568-1857. — ⁽¹⁹⁹⁾ SENDERENS, C. R. 104-505-1887. — ⁽²⁰⁰⁾ POLECK et THÜMMELE, Ber. Chem. Gesell. 2446-1885. — ⁽²⁰¹⁾ CAHOIRS, C. R. 49-87-1859. — ⁽²⁰²⁾ MORITZ et SCHNEIDER, Z. ph. Chem. 41-120-1902. — ^(202 a) POUCHET, C. R. 133-526-1901. — ⁽²⁰⁵⁾ GORE, J. Pharm. Ch. (5)-27-283-1855; Ph. Mag. 1855. — ⁽²⁰⁴⁾ BÖTTGER, An. Ph. Chem.

chaleur spécifique est 0,0651 (Gore) ⁽²⁰⁵⁾. Böttger ⁽²⁰⁴⁾ fit ressortir la nécessité de la présence d'un halogène pour la production de ce produit explosif. Le produit retient de 5 à 8 pour 100 de chlorure SbCl⁵. L'explosion se produit vers 200° (Böttger) ⁽²⁰⁵⁾. Gore ^(206 et 206 a) reprit l'étude de cette substance et la considéra comme une combinaison de l'antimoine avec le trichlorure. Pour Nicklès ⁽²⁰⁷⁾ le composé ainsi formé serait comparable au chlorure ou au bromure d'azote, corps qui prennent naissance également par électrolyse. Pfeifer ⁽²⁰⁸⁾ a également préparé cet antimoine explosif. La quantité de chlorure existant dans les divers produits qu'il a pu isoler était de 4,8 à 7,9 pour 100. Leur densité variait de 5,654 à 5,907. La teneur en acide chlorhydrique des solutions électrolysées n'a pas d'influence [Pfeifer ⁽²⁰⁸⁾, Popper ^(208 a), Cohen et Ringer ^(208 b)]. Bertrand ⁽²⁰⁹⁾ a reconnu que l'antimoine, déposé par électrolyse d'une solution de trichlorure d'antimoine additionnée de sel ammoniac, n'est plus explosible. Il en est de même des solutions de sulfates ou de composés organiques utilisés pour les séparations électrolytiques ^(210 à 215).

La véritable nature de cet antimoine explosible est encore mal connue. Ses propriétés physiques sont d'ailleurs variables pour les échantillons étudiés par divers expérimentateurs. Nous avons vu les variations observées pour la densité. La chaleur spécifique, d'après Gore ⁽²⁰⁵⁻²⁰⁶⁾, serait 0,06512; Pébal et Jahn ⁽²¹⁶⁾ ont trouvé de + 35° à 0°, 0,0559; de 0 à - 21°, 0,0516 et de - 21° à - 75°, 0,0540. La chaleur dégagée pendant l'explosion de 1 gr. de matière est de 21 000 cal (Pébal) ⁽²¹⁷⁾. La température de l'explosion peut atteindre 240° (Böttger) ⁽²⁰⁴⁻²⁰⁵⁾.

En 1888, Hérad ⁽²¹⁸⁾ a observé la formation d'une autre variété d'antimoine amorphe en volatilissant l'antimoine au rouge sombre dans un courant d'azote. Il se produit des vapeurs grisâtres qui se déposent sous forme de poudre grise et ténue sur les parois du tube de verre. Cette poudre présente au microscope l'aspect de petites sphères réunies en chapelet. Elle contient 98,70 pour 100 d'antimoine. D₀ = 6,22. P. F. 614°. L'auteur n'a pas fait connaître d'autres propriétés.

Enfin en 1904, Stock et Guttmann ⁽²¹⁹⁾ ont signalé la production d'une variété d'antimoine jaune, correspondant à l'arsenic jaune, dans la décomposition, vers - 90°, de l'hydrogène antimonié liquide, sous l'action de

Pogg. **104**-295-1858. — ⁽²⁰⁸⁾ BÖTTGER. Zeit. Chem. und Pharm. **3**-718-1861. — ⁽²⁰⁶⁾ GORE. J. Chem. Soc. **1**-565-1865; Chem. Centr. Bl. 262-1864. — ^(206 a) BÖTTGER et GORE. An. Ch. Pharm. Lieb. **108**-245-1858. — ⁽²⁰⁷⁾ NICKLÈS. J. Pharm. Ch. (4)-**2**-126-1865. — ⁽²⁰⁸⁾ PFEIFER. An. Chem. Pharm. Lieb. **209**-161-1881. — ^(208 a) POPPER. An. Chem. Pharm. Lieb. **233**-155-1886. — ^(208 b) COHEN et RINGER. Z. ph. Chem. **47**-1-1904. — ⁽²⁰⁹⁾ BERTRAND. B. Soc. Ch. (2)-**27**-385-1877. — ⁽²¹⁰⁾ CLASSEN. Ber. Chem. Gesell. **17**-2467-1885; B. Soc. Ch. (2)-**43**-268-1885. — ⁽²¹¹⁾ A. CLASSEN et A. VON REIS. Ber. Chem. Gesell. **14**-1622-1881; B. Soc. Ch. (2)-**37**-184-1882. — ⁽²¹²⁾ OST et KLAPPROTH. Z. angew. Chem. **3**-827-1900; J. Chem. Soc. **78**-692-1100. — ⁽²¹³⁾ NISSENSON et DANNEEL. Chem. Centr. Bl. **2**-847-1905. — ⁽²¹⁴⁾ HEMMELMAYR. Monatsh. Chem. **23**-262-1902; J. Chem. Soc. **82**-459-1902. — ⁽²¹⁵⁾ HOLLARD. B. Soc. Ch. **29**-262-1905. — ⁽²¹⁶⁾ PÉBAL et JAHN. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-**27**-602-1886. — ⁽²¹⁷⁾ PÉBAL. An. Ph. Chem. Pogg. **31**-925-1887. — ⁽²¹⁸⁾ HÉRARD. C. R. **107**-420-1888. — ⁽²¹⁹⁾ STOCK et GUTTMANN. Ber. Chem. Gesell. **37**-898-1904. — ⁽²²⁰⁾ BRANE. C. R. **43**-53-1856.

l'oxygène liquide. A cette température la solubilité de cet antimoine jaune dans le sulfure de carbone est nulle.

Caractères et analyse. — L'antimoine est facile à caractériser à l'aide de quelques essais très simples :

1° Un petit fragment, chauffé dans le tube fermé, fond facilement.

2° Sur le charbon ou dans le tube ouvert l'antimoine s'oxyde en donnant un enduit blanc.

3° Si l'on introduit, après dissolution, l'antimoine dans un appareil de Marsch, on obtient facilement des taches et des anneaux possédant les propriétés suivantes que l'on peut observer plus aisément avec les taches recueillies dans l'intérieur d'une petite capsule de porcelaine.

Les taches sont insolubles dans l'hypochlorite de potassium. Une goutte d'acide azotique les dissout; le résidu de la dissolution, évaporé à siccité et traité par l'azotate d'argent neutre, ne donne pas de coloration. Légèrement chauffées avec l'hydrogène sulfuré, elles prennent une teinte rouge orange⁽²²⁰⁾. La vapeur d'iode à la température ordinaire donne une coloration jaune rougeâtre persistante (Lassaigne)⁽²²¹⁾. Le résidu de l'attaque par l'acide azotique, traité par l'acide molybdique, ne donne rien avec le chlorhydrate d'ammoniaque (Denigès)⁽²²²⁾.

Une solution, renfermant au moins 1 milligramme par litre d'antimoine, fournit une tache brune d'antimoine sur une lame de platine au point touché par une pointe d'étain. En solution chlorhydrique ou sulfurique, une gouttelette du réactif obtenu par dissolution de 3 gr. de chlorure de cæsium, 1 gr. d'iodure de potassium dans 10 gr. d'eau, donne avec une goutte d'une solution d'antimoine des lamelles hexagonales jaunes ou rouges, suivant leur épaisseur, et groupées souvent en macles stellaires d'iodure stibio-cæsique (Denigès)⁽²²³⁾.

L'antimoine commercial renferme fréquemment du soufre, de l'arsenic, du plomb, du cuivre et du fer. Le soufre est caractérisé par la production d'hydrogène sulfuré lorsque l'antimoine pulvérisé est traité par l'acide chlorhydrique. Le plomb, le cuivre et le fer sont recherchés à l'aide de leurs réactifs habituels dans le liquide aqueux provenant de l'action de l'eau sur le résidu de l'attaque de l'antimoine par l'acide azotique.

Nous ne pouvons décrire ici toutes les méthodes qui ont été indiquées pour la recherche et la séparation de l'arsenic en présence de l'antimoine. La plupart des procédés sont basés sur la transformation de l'antimoine et de l'arsenic en antimoniates et arsénates sous l'action des nitrates alcalins, ou sur les différences de solubilités dans les divers réactifs des sulfures d'arsenic et d'antimoine et aussi sur la volatilisation facile du chlorure d'arsenic^(224 à 245). On peut employer l'oxydation par le nitrate

— (221) LASSAIGNE. C. R. 21-1524-1845. — (222) DENIGÈS. C. R. 111-824-1890. — (223) DENIGÈS. C. R. 133-688-1901. — (224) VOGEL. J. Pharm. Ch. (2)-8-145-1822. — (225) HENRY. J. Pharm. Ch. (2)-9-554-1825. — (226) MARSH. J. Pharm. Ch. (2)-27-651-1841. — (227) C. MEYER. J. Pharm. Ch. (5)-14-460-1848. — (228) HOFMANN. B. Soc. Ch. (1)-3-60-1861; An. Chem. Pharm. Lieb. 115-286-1860. — (229) CLARKE. B. Soc. Ch. (1)-13-508-1870; Ber. Chem. Gesell. 3-45-1870. — (230) WINKLER. B. Soc. Ch. (2)-24-282-1875; Z. anal. Chem. 14-156-1875. — (234) BUNSEN.

de sodium, l'arsenic passe à l'état d'arséniate de soude que l'on caractérise dans la partie soluble qui ne renferme plus que très peu d'antimoine. Carnot⁽²⁴⁶⁾ précipite une solution d'antimoine renfermant de l'arsenic par l'hyposulfite de sodium en présence de bisulfite. La précipitation de l'arsenic est empêchée et l'on peut ensuite rechercher ce corps dans la liqueur. Ducreu⁽²⁴⁷⁾ chauffe en liqueur chlorhydrique avec du perchlorure de fer, l'antimoine à essayer, l'arsenic passe à la distillation n'entraînant que peu d'antimoine. Barthe⁽²⁴⁸⁾ dissout les sulfures et précipite l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien.

Dans l'analyse quantitative, l'antimoine est généralement isolé à l'état de sulfure. Ce dernier peut être pesé, après transformation, en sulfure noir. On le convertit parfois en oxyde Sb^2O^4 que l'on pèse^(249 à 252). On utilise dans ces conditions, l'oxydation par l'acide azotique ou la calcination avec l'oxyde de mercure. La calcination de l'oxyde Sb^2O^4 doit être faite entre 750 et 800° (Baubigny)⁽²⁵³⁾. Carnot⁽²⁵⁴⁾ précipite l'antimoine par l'étain. Le dosage électrolytique a été décrit par Classen et Ludwig⁽²⁵⁵⁾. Enfin on peut aussi doser l'antimoine volumétriquement^(256 à 261).

Poids atomique. — Berzélius⁽²⁶⁵⁾ avait trouvé, pour le poids atomique de l'antimoine, la valeur 129, en oxydant par l'acide nitrique un poids déterminé de ce corps. En 1855, Kessler⁽²⁶⁶⁾ fit une série d'expériences qui le conduisirent au nombre de 125,7. Sa méthode consistait à oxyder le trichlorure d'antimoine par un excès d'une solution titrée de bichromate de potassium. L'excès de bichromate était ensuite évalué en l'utilisant pour oxyder une solution titrée de chlorure ferreux, dont l'excès était finalement dosé volumétriquement. L'année suivante, Schneider⁽²⁶⁷⁾ obtint pour poids atomique de l'antimoine 120,5 par la

B. Soc. Ch. (2)-31-504-1879; An. Chem. Pharm. Lieb. 192-505-1878. — ⁽²⁵²⁾ CLASSEN et LUDWIG. B. Soc. Ch. (2)-45-892-1886; Ber. Chem. Gesell. 18-1104 et 1787-1885. — ⁽²⁵³⁾ GOOCH et DAUNER. B. Soc. Ch. (3)-8-522-1892; Chem. N. 64-205-1892. — ⁽²⁵⁴⁾ F. JEAN. B. Soc. Ch. (5)-9-253-1895. — ⁽²⁵⁵⁾ GARNIER. J. Pharm. Ch. (5)-28-97-1895. — ⁽²⁵⁶⁾ RAWSON. Chem. Centr. Bl. (5)-1-772-1897; J. Soc. Chem. Ind. 16-115-1897. — ⁽²⁵⁷⁾ PILOTY et STOCK. Ber. Chem. Gesell. 30-1649-1897. — ⁽²⁵⁸⁾ SIDNEY et RAWSON. J. Chem. Soc. 74-192-1898; J. Soc. Chem. Ind. 16-115-1897. — ⁽²⁵⁹⁾ CONRADSON. J. Chem. Soc. 74-509-1898; J. Soc. Chem. Ind. 16-518-1897. — ⁽²⁶⁰⁾ R. MARRBURG. J. Chem. Soc. 248-1900; Z. anal. Chem. 39-47-1900. — ⁽²⁶¹⁾ W. DANCER. J. Pharm. Ch. (6)-12-18-1900; Z. anal. Chem. 39-47-1900. — ⁽²⁶²⁾ ROHMER. Ber. Chem. Gesell. 34-56-1901. — ⁽²⁶³⁾ LANG et CARSON. J. Chem. Soc. 82-700-1902; J. Soc. Chem. Ind. 21-1018-1902. — ⁽²⁶⁴⁾ LANG CARSON et MACKINTOSH. J. Chem. Soc. 82-550-1902; J. Soc. Chem. Ind. 21-748-1902. — ⁽²⁶⁵⁾ WALKER. J. Pharm. Ch. (6)-18-126-1903; J. Chem. Soc. 83-184-1903. — ⁽²⁶⁶⁾ CARNOT. B. Soc. Ch. (2)-47-55-1887. — ⁽²⁶⁷⁾ DUCRU. C. R. 127-227-1898. — ⁽²⁶⁸⁾ L. BARTHE. J. Pharm. Ch. (6)-15-104-1902. — ⁽²⁶⁹⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-5 1858. — ⁽²⁷⁰⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 192-516-1878. — ⁽²⁷¹⁾ BRUNCK. Z. anal. Chem. 34-171-1895. — ⁽²⁷²⁾ READ. Ber. Chem. Gesell. 27-462-1894. — ⁽²⁷³⁾ BAUBIGNY. C. B. 124-499 et 560-1897. — ⁽²⁷⁴⁾ A. CARNOT. B. Soc. Ch. (3)-7-210-1892. — ⁽²⁷⁵⁾ CLASSEN et LUDWIG. B. Soc. Ch. (2)-43-892-1886; Ber. Chem. Gesell. 18-1104 et 1787-1885. — ⁽²⁷⁶⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 110-654-1860. — ⁽²⁷⁷⁾ A. GUYARD. B. Soc. Ch. (1)-1-89-1864. — ⁽²⁷⁸⁾ A. HOUZEAU. An. Ch. Ph. (5)-1-574-1874. — ⁽²⁷⁹⁾ F. JEAN. B. Soc. Ch. (5)-9-257-1895. — ⁽²⁸⁰⁾ CAUSSE. C. R. 125-1100-1897. — ⁽²⁸¹⁾ BERARLEY et JERVIS. J. Chem. Soc. 74-645-1898. — ⁽²⁸²⁾ F. WEIL. C. R. 134-115-1902. — ⁽²⁸³⁾ PETRICIOLI et REUTER. J. Chem. Soc. 177-1902; Z. angew. Chem. 14-1179-1901. — ⁽²⁸⁴⁾ NISSENSON et SIEDLER. Chem. Centr. Bl. 2-601-1905. — ⁽²⁸⁵⁾ BERZÉLIUS. J. Ph. Chem. Schweig. 6-144-1812; 22-69-1818. — ⁽²⁸⁶⁾ KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. 95-204-1855. — ⁽²⁸⁷⁾ SCHNEIDER.

réduction de la stibine d'Arnsberg par l'hydrogène; la même année H. Rose⁽²⁶⁸⁾ confirmait ses résultats et adoptait le nombre 120,64. En 1857, Dexter⁽²⁶⁹⁾ trouva une valeur un peu plus élevée en reprenant la méthode de Berzélius, c'est-à-dire la transformation de l'antimoine en oxyde Sb^2O^3 par l'acide nitrique. Il admit pour Sb la valeur 122,03; d'autre part Dumas⁽²⁷⁰⁾ trouvait à la suite d'une série de dosage de chlore dans le trichlorure d'antimoine, par une liqueur titrée d'argent, le nombre 121,65 comme poids atomique de Sb. En 1861, Kessler⁽²⁷¹⁾, reprenant ses anciennes expériences, arrivait au nombre 122,29.

Dans un second mémoire, Schneider⁽²⁷²⁾ discuta ses résultats ainsi que ceux de Kessler et fit une nouvelle série de déterminations qui confirmèrent pleinement ses premières recherches en lui fournissant un nombre très voisin, soit $Sb = 120,18$. De son côté Unger⁽²⁷³⁾ par l'analyse du sulfantimoniate de sodium obtenait $Sb = 119,76$.

En 1878, Cooke⁽²⁷⁴⁾ entreprit de nouvelles recherches sur cette détermination du poids atomique de l'antimoine, pour la valeur duquel des expérimentateurs, d'une compétence indiscutable, admettaient cependant des nombres assez divergents. Ses expériences poursuivies en 1880 lui firent adopter finalement le nombre 120,2. Il utilise successivement les opérations suivantes : synthèse du sulfure d'antimoine, dosage du brome dans le bromure d'antimoine et dosage de l'iode dans l'iodure. L'analyse du sulfure d'antimoine, par transformation du soufre en sulfate de baryum, fournit à Bongartz⁽²⁷⁵⁾ le nombre 120,193 (1885). Par des procédés différents basés sur l'application de la loi de Faraday, Pfeiffer⁽²⁷⁶⁾ en 1881 et Popper⁽²⁷⁷⁾ en 1887 obtinrent des résultats un peu plus élevés : 120,65 à 121,55 (Pfeiffer) et 120,54 à 120,82 (Popper), mais récemment Cohen et Strengers⁽²⁷⁸⁾ ont montré que la concentration influe sur la valeur du poids atomique trouvé. Enfin, en 1901, Friend et Smith⁽²⁷⁹⁾ ont déduit de l'action du gaz chlorhydrique sur l'émétique comme moyenne de 8 expériences le nombre 120,555.

La Commission internationale⁽²⁸⁰⁾ des poids atomiques admet actuellement pour le poids atomique de l'antimoine le nombre 120,2 pour $O = 16$ et 119,5 pour $H = 1$.

Valence. — L'antimoine se comporte comme un élément trivalent et pentavalent. On connaît deux séries de composés correspondant à ces valences.

Usages. — L'emploi de l'antimoine comme médicament a soulevé

An. Ph. Chem. Pogg. (2)-5-263-1856; J. prakt. Chem. 68-115-1856; An. Ch. Ph. (3)-48-115-1856. — ⁽²⁶⁸⁾ H. ROSE. J. prakt. Chem. 68-376-1856; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-5-455-1856. — ⁽²⁶⁹⁾ DEXTER. An. Ph. Chem. Pogg. 100-563-1857. — ⁽²⁷⁰⁾ J. DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-55-175-1859. — ⁽²⁷¹⁾ KESSLER. An. Ph. Chem. Pogg. 113-145-1861. — ⁽²⁷²⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-22-131-1880. — ⁽²⁷³⁾ B. UNGER. Ar. der Pharm. (2)-147-193-1871. — ⁽²⁷⁴⁾ P. COOKE. Proc. Am. Ac. 12-1-1878; Chem. N. 41-201-1880; Ber. Chem. Gesell. 12-2125-1879; 13-951-1880. — ⁽²⁷⁵⁾ BONGARTZ. Ber. Chem. Gesell. 16-1942-1883. — ⁽²⁷⁶⁾ PFEIFFER. An. Chem. Pharm. Lieb. 209-161-1881. — ⁽²⁷⁷⁾ POPPER. An. Chem. Pharm. Lieb. 233-155-1887. — ⁽²⁷⁸⁾ COHEN et STRENGERS. Proc. Akad. Amsterdam 5-545-1903. — ⁽²⁷⁹⁾ FRIEND et SMITH. J. am. chem. Soc. 23-502-1901. — ⁽²⁸⁰⁾ CLARKE, SEUDER et THORPE.

d'ardentes polémiques. En 1566, sur l'avis de la Faculté de Médecine, le Parlement de Paris, regardant l'antimoine comme un poison, en interdit l'usage. Après des fortunes diverses le vin émétique fut inscrit au Codex de 1657. Toutes ces discussions passionnées ont réservé finalement une place modeste aux antimoniaux dans la thérapeutique moderne. L'antimoine n'est guère utilisé que pour la préparation d'alliages, notamment pour les alliages d'imprimerie. L'antimoine pulvérulent, obtenu par précipitation de ses sels par un métal ou le courant électrique, est utilisé sous le nom de noir de fer pour bronzer les métaux, les statuettes de plâtre et autres objets en papier mâché ou en zinc coulé. Mélangé au magnésium, il est employé comme poudre lumière en photographie. Il est également utilisé en pyrotechnie.

La production de l'antimoine est d'environ 6500 tonnes par an. Elle se répartit ainsi pour les différents pays : Grande-Bretagne 2000 tonnes, Allemagne 1600 tonnes, Autriche-Hongrie 1100 tonnes, États-Unis 680 tonnes, France 600 tonnes, Italie 500 tonnes^(280a). Le prix de l'antimoine est actuellement de 95 francs les 100 kilogrammes.

Composés de l'antimoine et de l'hydrogène. — L'antimoine et l'hydrogène fournissent par voie indirecte un composé gazeux répondant à la formule SbH^3 . Il semble exister en outre un hydrure solide dont la composition n'a pu jusqu'ici être établie avec certitude.

Hydrure d'antimoine solide. — Ruhland⁽²⁸¹⁾ puis Marchand⁽²⁸²⁾ ont signalé la formation d'un produit solide de couleur brune renfermant de l'antimoine et de l'hydrogène, dans l'électrolyse d'une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniac avec un barreau d'antimoine comme pôle négatif, mais le produit que l'on obtient ainsi est analogue, comme propriétés, à l'antimoine explosif (Böttger)⁽²⁸³⁾.

Un hydrure solide prend naissance d'après Wiederhold⁽²⁸⁴⁾ lorsque l'on traite par l'acide chlorhydrique un alliage de 5 p. de zinc et 1 p. d'antimoine. Mais la quantité d'hydrogène contenue dans ce produit atteint, pour 1 gr., 0^{gr},00156, alors que la formule Sb^2H exigerait, pour 1 gr., 0^{gr},0042. Enfin Humpert⁽²⁸⁵⁾ a indiqué la formation d'un hydrure solide dans la décomposition de l'hydrure gazeux par l'acide sulfurique concentré.

HYDRURE D'ANTIMOINE GAZEUX $SbH^3 = 125,05$ (Sb : 97,54 ; H : 2,46)

Historique. — L'hydrure d'antimoine gazeux ou *hydrogène antimonie* a été découvert par Thompson⁽²⁸⁶⁾ en 1837 en faisant réagir les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus sur un alliage d'antimoine et de zinc ou sur le zinc en présence d'un composé oxygéné de l'antimoine. La

Ber. Chem. Gesell. 6-1903. — ^(280 a) WAGNER, FISCHER et R. GAUTIER. Traité de Chim. Ind., Masson et C^o, Paris, 1-458-1901. — ⁽²⁸¹⁾ RÜHLAND, J. Chem. Ph. Schweig. 15-418-1815. — ⁽²⁸²⁾ MARCHAND, J. prakt. Chem. 34-581-1845. — ⁽²⁸³⁾ BÖTTGER, An. Ph. Chem. Pogg. 97-353-1856 ; 104-292-1858. — ⁽²⁸⁴⁾ WIEDERHOLD, An. Ph. Chem. Pogg. 122-487-1864. — ⁽²⁸⁵⁾ HUMPERT, J. prakt. Chem. 94-398-1865. — ⁽²⁸⁶⁾ THOMPSON, Ph. Mag. 10-353-1857 ; J.

même année Pfaff⁽²⁸⁷⁾ l'obtenait de son côté par une réaction comparable.

Préparation. — La formation de l'hydrogène antimonié dans l'action de l'hydrogène naissant, en milieu acide ou alcalin sur les composés de l'antimoine, fournit un gaz qui ne contient qu'une faible proportion d'hydrogène gazeux dilué dans un grand excès d'hydrogène^(283 à 289). On obtient généralement un meilleur rendement en traitant par un acide ou par l'eau un alliage d'antimoine. La nature et les proportions du métal combiné ont une grande influence sur la composition du mélange gazeux. On a utilisé les alliages d'antimoine et de zinc [Thomson⁽²⁸⁸⁾, Vogel^(288 a), Capitaine⁽³⁰⁰⁾, Lassaigne⁽³⁰¹⁾, Olszewski⁽³⁰²⁾]; d'antimoine et de magnésium [Humpert⁽²⁸⁵⁾, Stock et Doht⁽³⁰³⁾]; d'antimoine et de plomb (H. von des Planitz)⁽³⁰⁴⁾; d'antimoine et de potassium (Schiel)⁽³⁰⁵⁾, d'antimoine de sodium et de mercure [Poleck et Thümmel⁽³⁰⁶⁾, A. van Bylert⁽³⁰⁷⁾]. L'antimoniure de lithium, traité par l'acide chlorhydrique, donne de l'hydrogène ne renfermant que peu d'hydrogène antimonié (Lebeau)^(307 a).

Les alliages d'antimoine et de zinc ont été les plus fréquemment employés. Les proportions respectives des deux corps qui conduisent au meilleur rendement sont de 5 p. de zinc pour 2 p. d'antimoine (Capitaine)⁽³⁰⁰⁾, de 1 p. d'antimoine pour 2 p. de zinc (Berthelot et Petit)⁽³⁰⁸⁾, de 1 p. d'antimoine pour 5 p. de zinc (Stock et Doht)⁽³⁰⁹⁾. La division plus ou moins grande de l'alliage et la température à laquelle se produit la réaction ont une grande influence sur le rendement. Stock et Doht⁽³⁰⁹⁾ conseillent de traiter de petites portions (placées dans des tubes à essais par l'acide chlorhydrique étendu. Plus récemment ces mêmes auteurs⁽³⁰⁵⁾ ont étudié méthodiquement l'action des acides sur un certain nombre d'alliages d'antimoine et ont reconnu que l'alliage produit par l'union de 1 p. d'antimoine pulvérisé et de 2 p. de magnésium donnait les meilleurs résultats. Cet alliage se prépare en chauffant pendant quelque temps au rouge, dans des nacelles de fer placées ou dans un tube traversé par un courant d'hydrogène, la limaille de magnésium et l'antimoine pulvérisé dans les proportions indiquées ci-dessus. On obtient un produit brun fritté, qui, projeté par petites portions dans l'acide chlorhydrique étendu exempt d'oxygène, fournit un gaz contenant 14 pour 100 d'hydrogène antimonié.

Pour obtenir le gaz pur, on dessèche le mélange gazeux préparé par

prakt. Chem. **11**-569-1857. — ⁽²⁸⁷⁾ PFAFF. An. Ph. Chem. Pogg. **40**-155-1857. — ⁽²⁸⁸⁾ FEITMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **77**-126-1851. — ^(288 a) VOGEL. J. prakt. Chem. **13**-57-1858. — ⁽²⁸⁹⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. **68**-574-1856. — ^(289 a) SIMON. An. Ph. Chem. Pogg. **42**-565-1857. — ⁽²⁹⁰⁾ HAGER. Z. anal. Chem. **11**-82-1872. — ^(290 a) MANN. Z. Chem. **729**-1869; B. Soc. Ch. (1)-**13**-251-1870; Jahresb. **286**-1869. — ⁽²⁹¹⁾ GATERHOUSE. Chem. N. **27**-189-1873. — ⁽²⁹²⁾ W. SHEV. Chem. N. **34**-147-1876; Jahresb. **214**-1876. — ⁽²⁹³⁾ R. BÖTTGER. Jahresb. **1279**-1880. — ⁽²⁹⁴⁾ ROUSSEIN. J. Pharm. Ch. (4)-**3**-413-1866. — ⁽²⁹⁵⁾ FLÜCKIGER. Ar. der Pharm. (3)-**27**-27-1889. — ⁽²⁹⁶⁾ TRIELE. An. Chem. Pharm. Lieb. **265**-62-1891. — ⁽²⁹⁷⁾ SEUDERT et SCHMIDT. An. Chem. Pharm. Lieb. **267**-257-1892. — ⁽²⁹⁸⁾ JACQUELAIN. C. R. **16**-30-1845. — ⁽²⁹⁹⁾ F. JONES. Chem. N. **33**-127-1876; J. Chem. Soc. **29**-641-1876; B. Soc. Ch. (2)-**26**-358. — ⁽³⁰⁰⁾ CAPITAINE. J. Pharm. Ch. (2)-**25**-516-1859. — ⁽³⁰¹⁾ LASSAIGNE. J. Chem. Med. (2)-**6**-658-1840 et **7**-440-1841. — ⁽³⁰²⁾ OLSZEWSKI. Monatsh. Chem. **7**-575-1886; B. Soc. Ch. (2)-**46**-645-1886. — ⁽³⁰³⁾ STOCK

l'un ou l'autre des procédés précédemment indiqués. On peut utiliser pour la dessiccation le chlorure de calcium, et l'anhydride phosphorique (Stock et Doht)⁽³⁰⁵⁾. Le gaz hydrogène antimonié sec est liquéfié par son passage à travers un récipient refroidi dans l'air liquide. On laisse ensuite la température s'élever et on recueille le gaz sur le mercure dans des flacons bien secs et très propres. Il peut se conserver ainsi pendant plusieurs heures, même à la lumière (Stock et Doht)⁽³⁰⁵⁾.

Propriétés physiques. — L'hydrogène antimonié est un gaz incolore d'odeur désagréable $PF = -91^{\circ},5$ et $PE = -18^{\circ}$ (Olszewski)⁽³⁰³⁾. Un litre d'eau dissout, à 10° , $5^{cm^3},52$ de ce gaz et $4^{cm^3},12$ à $10^{\circ},5$ (Jones)⁽²⁹⁹⁾.

Les constantes physiques de l'hydrogène antimonié ont été récemment déterminées par Stock et Guttman⁽³¹⁰⁾ dans le cours d'un important travail sur ce composé gazeux $PF = -88^{\circ}$. $PE = -17^{\circ}$ ($H = 760$) Stock et Doht⁽³⁰⁵⁾. La densité du gaz liquéfié est $2,26$ à -25° et $2,54$ à -50° . La densité du gaz est $4,585$ à 15° sous 754^{mm} et $4,544$ à 15° sous 760^{mm} . Un volume d'eau dissout $1/5$ de son volume d'hydrogène antimonié; une partie d'alcool dissout 15 parties de gaz. Il est également soluble dans l'éther, la benzine, l'éther de pétrole (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾.

Propriétés chimiques. — En raison de son caractère endothermique, l'hydrogène antimonié peut se décomposer avec la plus grande facilité, parfois même avec explosion. La chaleur de formation a été déterminée par Berthelot et Petit⁽³⁰⁸⁾ : $Sb + H^3 = SbH^3 - 86\ 800^{cal}$.

Le gaz pur brusquement chauffé détone. Dilué dans l'oxygène, il se décompose en donnant dans un tube de verre un anneau miroitant d'antimoine [Jones⁽²⁹⁹⁾, Humpert⁽²⁸⁵⁾]. Il se détruit plus facilement que l'hydrogène arsenié (Brünn). On peut utiliser cette décomposition pour le dosage de l'antimoine (A. van Bylert)⁽³⁰⁷⁾. La destruction lente de l'hydrogène antimonié a été étudiée avec détails par Stock et Guttman⁽³¹²⁾. Lorsque le gaz est bien pur, on peut le manipuler sur le mercure et dans des vases très propres pendant plusieurs heures sans décomposition appréciable (Stock et Doht)⁽³⁰⁹⁾. La décomposition du gaz liquéfié se produit assez rapidement [Olszewski⁽³⁰²⁾, Stock et Guttman⁽³¹⁰⁾].

Sous l'action de l'étincelle, l'hydrogène antimonié se décompose en donnant un dépôt noir (Böttger)⁽³¹³⁾. La lumière ne paraît pas influencer sur la vitesse de décomposition; il serait de même du radium (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾.

Les éléments halogènes décomposent facilement, à la température ordi-

et DOHT. Ber. Chem. Gesell. 35-2270-1902; B. Soc. Ch. (5)-30-15-1905. — ⁽³⁰⁴⁾ V. DE PLANTZ. Ber. Chem. Gesell. 1664-1874. — ⁽³⁰⁵⁾ SCHIEL. An. Chem. Pharm. Lieb. 104-225-1857. — ⁽³⁰⁶⁾ POLECK et THÜMMEL. Ber. Chem. Gesell. 16-2444-1885; B. Soc. Ch. (2)-41-617-1884. — ⁽³⁰⁷⁾ V. BYLERT. Ber. Chem. Gesell. 2968-1890. — ^(307 a) LEBEAU. C. R. 134-284-1902. — ⁽³⁰⁸⁾ BERTHELOT et PETIT. An. Ch. Ph. (6)-18-65-1889. — ⁽³⁰⁹⁾ STOCK et DOHT. Ber. Chem. Gesell. 34-2539-1901; B. Soc. Ch. (5)-26-1122. — ⁽³¹⁰⁾ STOCK et GUTTMANN. Ber. Chem. Gesell. 37-885-1904. — ⁽³¹¹⁾ O. BRÜNN. Ber. Chem. Gesell. 22-5202-1889; B. Soc. Ch. (5)-3-698-1890. — ⁽³¹²⁾ STOCK et GUTTMANN. Ber. Chem. Gesell. 901-1904. — ⁽³¹³⁾ BÖTTGER.

naire, l'hydrogène antimonié [Vogel^(238 a), Büchner⁽³¹⁴⁾, Stock et Guttman⁽³¹⁰⁾, Brünn⁽³¹³⁾, Husson⁽³¹⁰⁾].

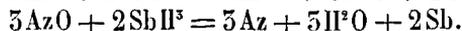
Le mélange d'hydrogène antimonié et d'oxygène détone sous l'action de l'étincelle. L'hydrogène antimonié brûle dès qu'on l'enflamme en donnant une flamme livide bleu verdâtre et produisant d'épaisses fumées. Un corps froid introduit dans cette flamme se recouvre d'un enduit d'antimoine. Cette propriété est utilisée pour la recherche de petites quantités d'antimoine au moyen de l'appareil de Marsh. L'oxydation de l'hydrure d'antimoine gazeux peut se produire aussi à la température ordinaire. Après 24 heures la décomposition est complète. Elle a lieu selon l'équation $2\text{SbH}^3 + 5\text{O} = 2\text{Sb} + 5\text{H}^2\text{O}$. A basse température, le gaz liquéfié s'oxyde lentement à l'air en donnant de l'antimoine jaune (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾.

Le soufre réagit lentement sur l'hydrogène antimonié à la température de 100° en fournissant du sulfure d'antimoine et de l'hydrogène sulfuré. La lumière accélère la réaction (Jones)⁽²⁰⁹⁾. L'azote est sans action (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾.

L'acide chlorhydrique gazeux active la décomposition de l'hydrogène antimonié (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾. Brünn⁽³¹¹⁾ avait constaté que l'hydrogène antimonié fournissait très facilement et d'une façon complète du sulfure d'antimoine par son mélange avec l'hydrogène sulfuré. Lorsque le gaz est pur, il serait sans action à la température ordinaire, d'après Stock et Guttman⁽³¹⁰⁾. Le gaz ammoniaïc ne l'altère point (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾.

L'action de quelques dérivés halogènes des métalloïdes a été étudiée. L'hydrure d'antimoine gazeux est sans action sur le trichlorure de phosphore (Mahn)^(200 a), sur le trichlorure de bore (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾. Le pentachlorure de phosphore donne du trichlorure de phosphore, du trichlorure d'antimoine et de l'acide chlorhydrique (Mahn)^(200 a). Le biiodure de phosphore réagit selon l'équation : $3\text{P}^2\text{I}^4 + 4\text{SbH}^3 = 4\text{PI}^3 + 4\text{SbI}^3 + 2\text{P}$. Avec l'iode d'antimoine il se forme de l'antimoine et de l'acide iodhydrique (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾.

Le bioxyde d'azote et l'hydrogène antimonié fournissent, à la température ordinaire, une série de réactions que l'on peut représenter par les équations suivantes :



Avec l'anhydride carbonique et sous l'action de l'étincelle, il y a production d'oxyde de carbone, d'antimoine et d'eau : $2\text{SbH}^3 + 5\text{CO}^2 = 2\text{Sb} + 5\text{H}^2\text{O} + 5\text{CO}$ (Stock et Guttman)⁽³¹⁰⁾. La vapeur de sulfure de carbone mélangée d'hydrogène antimonié, et traversant un tube de

J. prakt. Chem. 90-54-1865; B. Soc. Ch. (1)-1-177-1864.—(314) BÜCHNER. Rep. für Pharm. 63-250-1858. — (313) O. BRÜNN. Ber. Chem. Gesell. 21-2548-1888; B. Soc. Ch. (3)-1-59-1889

verre chauffé au rouge, donne du sulfure d'antimoine, de l'hydrogène, un peu de carbone et de méthane (Schiel) ⁽⁵⁰⁵⁾.

L'acide azotique ⁽⁵¹⁷⁾ et quelques autres oxydants décomposent facilement l'hydrogène antimoné ^(518 à 520). La potasse caustique ^(521 à 525) le détruit rapidement ainsi qu'un certain nombre d'hydrates métalliques ^(522 et 524). Enfin ce gaz est absorbé par un grand nombre de solutions salines ^(524 a, 522-293-290a) et en particulier par le chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique (Riban) ^(524 b). Les réactions produites avec les sels de mercure ^(522, 525 à 527) et d'argent ^(297, 504, 525, 285, 510, 522, 523 à 555) ont été surtout étudiées. Le précipité qui se forme dans les solutions de nitrate d'argent serait selon Jones ⁽⁵¹⁹⁾ l'antimoniure d'argent $SbAg^3$ mélangé d'argent réduit. Mais la réaction est complexe et l'on peut obtenir également des composés intermédiaires, combinaisons d'azotate et d'antimoniure d'argent (Poleck et Thümmel) ⁽⁵³²⁾. L'hydrogène antimoné précipite en brun le réactif de Nessler (Lemoult) ^(532 a).

Propriétés physiologiques. — L'hydrogène antimoné est un gaz toxique, mais les opinions émises sur sa toxicité sont assez divergentes. Alors que quelques auteurs comparent sa toxicité à celle de l'hydrogène arsénié, d'autres au contraire le considèrent comme beaucoup moins dangereux et ne possédant qu'une action toxique attribuable à l'antimoine qu'il renferme. Des expériences récentes de Stock et Guttmann démontrent que ce gaz est un poison violent, et aussi redoutable que l'hydrogène arsénié. Les essais physiologiques ont été faits sur des souris blanches. Une souris respirant le gaz pur meurt immédiatement. Le gaz à 1 pour 100 agit presque aussi rapidement, l'animal meurt en quelques secondes. Avec un gaz à 1 pour 1000, la mort survient après 2 minutes. Enfin le gaz à 1 pour 10000 est encore mortel. Deux souris laissées 20 minutes dans ce gaz sont mortes, l'une après 6 heures 1/2, l'autre après 12 heures. Il ne semble pas y avoir de différence avec l'empoisonnement par l'hydrogène arsénié; on constate un ralentissement de la respiration, diminution de la température, crampes et mort. La respiration artificielle avec l'oxygène a été efficace dans un cas seulement. Le chlore n'agit point comme contrepoison.

L'hydrogène antimoné réagit sur le sang de la même manière que l'hydrogène arsénié (V. Joly et Nabias) ^(535 a). L'oxyhémoglobine est réduite (Stock et Guttmann) ⁽⁵¹⁰⁾.

— ⁽⁵¹⁶⁾ HUSSON. C. R. **67**-56-1868. — ⁽⁵¹⁷⁾ ANSELL. J. Chem. Soc. **5**-210-1855; Jahresh. **75**-1852. — ⁽⁵¹⁸⁾ SCHÖNIG. J. prakt. Chem. (2)-**14**-291-1876; B. Soc. Ch. (2)-**28**-335-1877. — ⁽⁵¹⁹⁾ JONES. J. Chem. Soc. **33**-95-1878. — ⁽⁵²⁰⁾ VARENNE et HEDRÉ. B. Soc. Ch. (2)-**28**-525-1877. — ⁽⁵²¹⁾ DRAGENDORF. Z. anal. Chem. **5**-200-1866; B. Soc. Ch. (1)-**7**-493-1867. — ⁽⁵²²⁾ BARTELS. Diss. Inaug. Berlin, 1889. — ⁽⁵²³⁾ NEISSNER et HANKELS. J. prakt. Chem. **25**-245-1842. — ⁽⁵²⁴⁾ LIONET. C. R. **89**-440-1879. — ^(524 a) DAWZARD. J. Chem. Soc. **79**-715-1901. — ^(524 b) RIBAN. C. R. **88**-582-1789. — ⁽⁵²⁵⁾ SIMON. An. Ph. Chem. Pogg. **42**-569-1857. — ⁽⁵²⁶⁾ MAYERÇON et BERGERET. C. R. **79**-118-1874. — ⁽⁵²⁷⁾ FLÜCKIGER. Z. anal. Chem. **30**-147-1891. — ⁽⁵²⁸⁾ HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-287-1860. — ⁽⁵²⁹⁾ HOIZEAU. C. R. **75**-1825-1872. — ⁽⁵³⁰⁾ RUSSEL. J. Chem. Soc. **27**-5-1874; Jahresh. **289**-1874. — ⁽⁵³¹⁾ SCHÖNIG. J. prakt. Chem. (2)-**14**-299-1876. — ⁽⁵³²⁾ POLECK et THÜMMEI. Ber. Chem. Gesell. **17**-84-1884. — ^(532 a) LEMOULT. C. R. **139**-474-1904. — ⁽⁵³³⁾ FRESÉNIUS. Anal. Qualit. 16^e édit. **249**-1895. — ^(535 a) JOLY

Combinaisons du fluor avec l'antimoine. — Le fluor donne avec l'antimoine un trifluorure et un pentafluorure. En outre O. Ruff et W. Plats⁽³⁵⁴⁾ ont signalé deux composés intermédiaires que l'on peut considérer comme des combinaisons des deux précédents. Ce sont : $\text{SbF}^5 2\text{SbF}^3$ et $\text{SbF}^5 5\text{SbF}^3$.

TRIFLUORURE D'ANTIMOINE $\text{SbF}^3 = 177$ (Sb : 67,79; F : 32,20)

Historique. — Le trifluorure d'antimoine a été préparé pour la première fois par Berzélius⁽³⁵⁵⁾ en 1824, en faisant réagir l'acide fluorhydrique sur l'oxyde d'antimoine. De son côté, Dumas⁽³⁵⁶⁾ l'obtenait en 1826 par l'action de l'antimoine pulvérisé sur le fluorure de mercure. Son étude fut reprise en 1855 par Flückiger⁽³⁵⁷⁾ qui l'obtint parfaitement cristallisé et prépara plusieurs de ses combinaisons avec les fluorures alcalins.

Préparation. — On dissout l'oxyde d'antimoine pur dans l'acide fluorhydrique en excès. La solution est ensuite exposée au bain-marie jusqu'à la formation d'un voile à sa surface. Par refroidissement on obtient de longues aiguilles de fluorure d'antimoine. Les cristaux sont séparés des eaux mères et desséchés rapidement dans du papier à filtrer. On les conserve dans des bouteilles en gutta-percha ou en platine (Güntz)⁽³⁵⁸⁾. On peut le sublimer dans le platine (Swarts)⁽³⁵⁹⁾.

Propriétés. — Le trifluorure d'antimoine se présente en cristaux blancs formés d'octaèdres rhomboïdaux ou de tables rhomboïdales. Il ne fume pas à l'air, mais il est très déliquescent. Il absorbe l'humidité en donnant un oxyfluorure $2\text{SbF}^3\text{Sb}^2\text{O}^5$ (Flückiger)⁽³⁵⁷⁾, $\text{PF} = 292^\circ \pm 8$ (Carnelley)⁽³⁶⁰⁾.

Sa chaleur de formation a été déterminée par Guntz⁽⁶³⁸⁾. $\text{Sb} + \text{F}^3 = \text{SbF}^3$ crist. + 141 000 cal. Il semble former un fluorhydrate de fluorure $\text{SbF}^3 \cdot 3\text{HF}$ (Guntz)⁽⁶³⁸⁾.

Le trifluorure d'antimoine réagit en présence du brome sur le tétrachlorure de carbone et sur le chloroforme en donnant des méthanes fluo-chlorobromés (Swarts)⁽⁵⁴¹⁾.

Ce trifluorure d'antimoine donne, avec les fluorures métalliques, des fluorures doubles^(542 à 544) presque toujours très bien cristallisés. Il fournit aussi des composés doubles avec les chlorures et sulfates alcalins^(545 à 550). Certains de ses composés sont employés comme mordants dans la teinture.

et NADIAS, C. R. **110**-667-1890. — ⁽³⁵⁴⁾ O. RUFF et W. PLATS. Ber. Chem. Gesell. **37**-673-1904. — ⁽³⁵⁵⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **1**-34-1824. — ⁽³⁵⁶⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-**31**-453-1826. — ⁽³⁵⁷⁾ FLÜCKIGER. An. Ph. Chem. Pogg. **87**-245-1852; An. Ch. Ph. (3)-**39**-495-1855. — ⁽³⁵⁸⁾ GÜNTZ. An. Ch. Ph. (6)-**3**-47-1884. — ⁽³⁵⁹⁾ SWARTS. B. Ac. Belg. (5)-**24**-310-1892. — ⁽³⁶⁰⁾ CARNELLE. J. Chem. Soc. **33**-275-1878. — ⁽³⁶¹⁾ SWARTS. B. Ac. Belg. (5)-**24**-309 et 474; **26**-102-1892. — ⁽⁵⁴²⁾ FLÜCKIGER. An. Chem. Pharm. Lieb. **84**-248-1852; MARIGNAC. B. Soc. Ch. (1)-**8**-525-1867. — ⁽⁵⁴³⁾ KOPP et BRVÈRE. B. Soc. Ind. Rouen **16**-69-1889. — ⁽⁵⁴⁴⁾ HAUSER. Ber. Chem. Gesell. 125-1891. — ⁽⁵⁴⁵⁾ E. DE HAEN. Ber. Chem. Gesell. 901-1888. — ⁽⁵⁴⁶⁾ H. BANGE. B. Soc. Ch. (5)-**1**-855-1889. — ⁽⁵⁴⁷⁾ HASSLACHER. Ber. Chem. Gesell. 251-1892. — ⁽⁵⁴⁸⁾ PH. MAYER. Ber. Chem. Gesell. 922-1894. — ⁽⁵⁴⁹⁾ FRÉLICH. Chem. Centr. Bl. (4)-**8**-72-1896. — ⁽⁵⁵⁰⁾ STEIN

PENTAFLUORURE D'ANTIMOINE $SbF_5 = 215$

Historique. — Berzélius⁽³⁵⁵⁾ avait indiqué la formation d'un pentafluorure d'antimoine dans l'action de l'acide fluorhydrique sur l'acide antimonique. Flückiger⁽³⁴²⁾ ne put réussir à l'obtenir. Cependant Marignac⁽³⁵¹⁾ en 1867 affirma de nouveau son existence et prépara un grand nombre de ses combinaisons doubles avec les fluorures métalliques. Moissan a constaté sa formation dans l'action directe de l'antimoine sur le fluor. O. Ruff et W. Plats⁽³⁵⁴⁾ l'ont préparé et ont étudié ses propriétés.

Préparation. — Pour obtenir ce fluorure, Marignac⁽³⁵¹⁾ dissout l'acide antimonique dans l'acide fluorhydrique. La solution évaporée dans le vide laisse un résidu gommeux. O. Ruff et W. Plats⁽³⁵⁴⁾ utilisent l'action de l'acide fluorhydrique anhydre sur le pentachlorure d'antimoine.

Propriétés. — Le produit anhydre obtenu par O. Ruff et Plats est un liquide épais ayant la consistance de l'huile qui se solidifie en une substance ressemblant à la paraffine. P. E. 155°. D_{20,7} = 2.995.

Composés du chlore et de l'antimoine. — Il existe deux composés chlorés de l'antimoine : 1° le trichlorure $SbCl_3$ déjà connu des alchimistes et que Basile Valentin préparait en distillant 5 parties d'antimoine avec 8 parties de sublimé corrosif; 2° le pentachlorure découvert par H. Rose⁽³⁵²⁾ en 1825. Ce savant avait en outre signalé un autre composé, le tétrachlorure $SbCl_4$ prenant naissance par dissolution de l'hydrate de tétraoxyde d'antimoine dans l'acide chlorhydrique concentré, mais l'existence de ce corps n'a pu être nettement établie.

Quelques composés doubles qui ont été préparés, et qui paraissent dériver de ce chlorure, peuvent être aussi bien envisagés comme des composés mixtes de $SbCl_3$ et $SbCl_5$. [(Bosek)⁽³⁵³⁾, (Anschütz et Evans)⁽³⁵⁴⁾].

Depuis la rédaction de l'article *Arsenic* de ce *Traité*, le pentachlorure d'arsenic, dont nous avons mentionné la préparation récente par Baskerville et Bennett⁽³⁵⁵⁾, est de nouveau considéré comme n'existant pas (Waren Rufus Smith et Hora)⁽³⁵⁶⁾. Le parallélisme entre les formules des composés chlorés de l'arsenic et de l'antimoine est donc encore une fois rompu.

TRICHLORURE D'ANTIMOINE $SbCl_3 = 226,35$ (Sb : 53,01; Cl : 46,98)

Préparation. — Le trichlorure d'antimoine peut être obtenu très facilement dans un grand nombre de réactions. L'une des plus employées consiste dans l'attaque de la stibine par l'acide chlorhydrique concentré. On obtient une solution chlorhydrique de trichlorure que l'on concentre d'abord à l'air jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène sulfuré et

Chem. Zeit. **13**-557-1898. — ⁽³⁵¹⁾ C. MARIGNAC. B. Soc. Ch. (1)-**8**-325-1867; An. Ch. Ph. (4)-**10**-371-1867. — ⁽³⁵²⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **3**-443-1825. — ⁽³⁵³⁾ BOSEK. J. Chem. Soc. **67**-516-1895. — ⁽³⁵⁴⁾ ANSCHÜTZ et EVANS. An. Chem. Pharm. Lieb. **239**-295-1887; **253**-103-1889. — ⁽³⁵⁵⁾ BASKERVILLE et BENNETT. J. Am. Chem. Soc. **24**-1070-1902. — ⁽³⁵⁶⁾ WARREN RUFUS SMITH

ensuite par distillation dans une cornue de verre dont le col débouche dans un matras. Dès que le trichlorure commence à distiller, il se solidifie dans le col du matras; on continue quelques instants la distillation de manière à séparer les premières portions qui renferment les impuretés les plus volatiles et notamment le chlorure d'arsenic. On change de récipient et l'on recueille ensuite le chlorure sous forme d'une masse butyreuse parfaitement blanche. On purifie par une nouvelle distillation ou par cristallisation dans le sulfure de carbone. On obtient ainsi de fort beaux cristaux (Cooke) ⁽³⁵⁷⁾. Ce procédé très ancien a été étudié par plusieurs auteurs ^(358 à 362).

On peut remplacer le sulfure d'antimoine par l'antimoine commercial ⁽³⁶³⁾; il est nécessaire d'employer dans ce cas de l'eau régale très chlorhydrique, on distille en présence d'un excès d'antimoine pulvérisé.

Berzélius ^(363 a) conseille de dissoudre l'oxyde d'antimoine ou l'antimoine dans l'acide sulfurique concentré. La masse évaporée à siccité est additionnée de deux fois son poids de sel marin et soumise à la distillation.

Formation. — 1° Action du chlore ⁽³⁶⁴⁾, des chlorures métalloïdiques ⁽³⁶⁵⁾ et de quelques chlorures métalliques sur l'antimoine (Voir aussi *Propriétés chimiques de l'antimoine*). L'Hôte ⁽³⁶⁶⁾ l'a préparé en traitant l'antimoine par le chlorure de magnésium.

2° Action de l'acide chlorhydrique ou des chlorures sur les oxydes d'antimoine ^(367 à 369).

3° Réduction du pentachlorure d'antimoine par l'antimoine ⁽³⁶⁴⁾. En chauffant le pentachlorure d'antimoine avec le sulfure de carbone, Hofmann ⁽³⁷⁰⁾ a obtenu du trichlorure d'antimoine et du tétrachlorure de carbone.

Propriétés physiques. — Le trichlorure d'antimoine pur préparé par distillation est une masse cristalline butyreuse incolore. Par cristallisation dans le sulfure de carbone on l'obtient en prismes ou octaèdres du système rhombique [Cooke ⁽³⁵⁷⁾, Topsoë ⁽³⁷¹⁾]. $PF = 72^{\circ}$ [Capitaine ⁽³⁷²⁾, Cooke ⁽³⁵⁷⁾]; $72^{\circ}, 2$ (Kopp) ⁽³⁷³⁾. $PE = 250^{\circ}$ (Capitaine) ⁽³⁷²⁾; 225° sous 748 m/m (Kopp) ⁽³⁷³⁾; 216° (Cooke) ⁽³⁵⁷⁾; 221° (Carnelley et C. Williams) ⁽³⁷⁴⁾. Point d'ébullition sous $14 \text{ m/m} = 105^{\circ}$. Point d'ébullition sous $15 \text{ m/m} = 115^{\circ}, 5$ (Anschütz et Evans) ⁽³⁷⁵⁾.

et HORA. J. Am. Chem. Soc. **26**-652-1904. — ⁽³⁵⁷⁾ J. P. COOKE. Proc. Am. Acad. **4**-15-58-60 et 72-1877. — ⁽³⁵⁸⁾ ROLFINK. J. Chem. Crell. **6**-76. — ⁽³⁵⁹⁾ GOBEL. Ar. Apot. **2**-216-1822. — ⁽³⁶⁰⁾ BRANDES. Rep. für Pharm. **11**-289-1821. — ⁽³⁶¹⁾ A. LAROCQUE. J. Pharm. Ch. (5)-**15**-161-1849. — ⁽³⁶²⁾ GEIGER et REIMANN. Mag. Pharm. **17**-126-1827. — ⁽³⁶³⁾ RONQUET. J. Pharm. Ch. (2)-**3**-310-1817. — ^(363 a) BERZÉLIUS. Traité de chimie, édit. franç. **4**-455-1847. — ⁽³⁶⁴⁾ HENSGEN. Chem. Centr. Bl. **958**-1891. — ⁽³⁶⁵⁾ RIECKLER. N. Jahrb. für Pharm. **36**-4-1871. — ⁽³⁶⁶⁾ L'HÔTE. C. R. **98**-1491-1884. — ⁽³⁶⁷⁾ MITSCHERLICH. J. prakt. Chem. (1)-**19**-455-1840. — ⁽³⁶⁸⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **105**-571-1858. — ⁽³⁶⁹⁾ ONDO et SERRA. Gazzet. ch. ital. **29**-355-1899. — ⁽³⁷⁰⁾ HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-206-1860. — ⁽³⁷¹⁾ TOPSOË. Sitz. Akad. Wien. (2)-**66**-42-1872. — ⁽³⁷²⁾ CAPITAINÉ. J. Pharm. Ch. (2)-**25**-316-1859. — ⁽³⁷³⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. **95**-348-1855. — ⁽³⁷⁴⁾ CARNELLEY et WILLIAMS. J. Chem. Soc. **33**-280-1878. — ⁽³⁷⁵⁾ ANSCHÜTZ et EVANS. Ber. Chem. Gesell. **19**-1994-1886; B. Soc.

[P. LEBEAU.]

La densité du chlorure solide est 5,064 à 26° et celle du chlorure fondu 2,675 à 72° d'après Cooke⁽³³⁷⁾. Kopp⁽³⁷⁵⁾ exprime le volume du chlorure fondu, en fonction de la température, par la formule ci-dessous :

$$V = 1 + 0,0008054 (t - 75,2) + 0,000001055 (t - 75,2)^2.$$

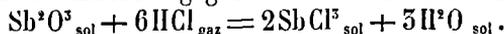
La densité de vapeur est 7,8 d'après Mitscherlich⁽³⁶⁷⁾, 7,96 selon Worcester⁽²⁷⁶⁾, la densité calculée étant 7,82 pour le poids moléculaire correspondant à SbCl_3 . La cryoscopie donne les mêmes résultats^(377 à 379).

Chaleur spécifique de + 55° à	0° = 0,110
—	0° à - 21° = 0,100
—	- 21° à - 77° = 0,102

Le trichlorure d'antimoine conduit mal l'électricité (Buff)⁽³⁸¹⁾. (Pour la conductibilité des solutions, voir Kahlenberg et Lincoln)⁽³⁸²⁾.

Le trichlorure d'antimoine est soluble dans l'alcool absolu, le chloroforme, le sulfure de carbone, le chlorure de soufre, l'éther. Il est également soluble dans le tribromure d'arsenic (Walden)⁽³⁸³⁾. Le cyanogène liquéfié en dissout une petite quantité⁽³⁸⁴⁾. Il est insoluble dans le tétrachlorure de carbone. Rotation magnétique pour les solutions chlorhydriques concentrées 0,705. Indice de réfraction (raie D), 1,460 (H. Becquerel)^(384 a).

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation du trichlorure d'antimoine est 91 590^{cal} d'après Thomsen⁽³⁸⁵⁾. Güntz⁽³⁸⁶⁾ a en outre déterminé la chaleur dégagée dans la réaction suivante :



Elle atteint 90 900^{cal}.

Le trichlorure d'antimoine distille sans décomposition dans un courant d'hydrogène.

Le fluor le décompose avec flamme en donnant un fluorure d'antimoine (H. Moissan)⁽³⁸⁷⁾. Le chlore le transforme en pentachlorure. Le brome et l'iode s'y dissolvent sans réagir.

Le trichlorure d'antimoine est sans action sur l'air et l'oxygène secs, mais sa solution chlorhydrique fixe de l'oxygène (Cooke)⁽³⁸⁸⁾. Le soufre peut le décomposer sous l'action de la chaleur (Vogel)⁽³⁸⁹⁾.

En présence de chlorure d'aluminium, le phosphore donne un composé renfermant (Ruff)⁽³⁹⁰⁾ à la fois du chlore, du phosphore, de l'antimoine et de l'aluminium.

La vapeur de chlorure d'antimoine est décomposée par les métaux

Ch. (2)-46-649-1886. — (376) WORCESTER. Proc. Am. Acad. 1883. — (377) RAULT. C. R. 103-1125-1886. — (378) LESPIAU. C. R. 125-1094-1897. — (379) TOLLOZKO. Z. ph. Chem. 30-705-1899; B. Ac. Sc. Cracovic 1-22-1901. — (380) PÉBAL et JANN. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-27-584-1886. — (381) BUFF. An. Ch. Ph. (5)-59-122-1860; An. Chem. Pharm. Lieb. 105-145-1858. — (382) KAHLENBERG et LINCOLN. J. ph. Chem. 3-12-1899. — (383) WALDEN. Z. anorg. Chem. 29-571-1902. — (384) TSENTNERSCHWER. J. Soc. Ph. Ch. Russe 33-543-1901; B. Soc. Ch. (5)-28-405-1901. — (384 a) H. BECQUEREL. An. Ch. Ph. (5)-12-34 et 35-1877. — (385) THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 16-39-1885; B. Soc. Ch. (2)-39-598-1885. — (386) GÜNTZ. An. Ch. Ph. (6)-3-55-1884. — (387) H. MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-24-257 et 247-1891. — (388) COOKE. Sill. Am. J. (5)-19-469-1880; Chem. N. 44-221-1880. — (389) VOGEL. J. Chem. Ph. Schweigg. 21-70-1817. — (390) RUFF. Ber. Chem. Gesell. 34-1755-1901. — (391) BRANDES. J. Chem.

alcalins. Le magnésium est transformé en chlorure et il se produit de l'antimoine.

Le trichlorure d'antimoine est très hygroscopique, il absorbe rapidement l'humidité atmosphérique en se liquéfiant. Une petite quantité d'eau le dissout sans altération; il peut cristalliser dans une telle solution^(391 à 394). Par l'addition d'une plus grande quantité d'eau, il y a formation d'oxychlorure. Ditte a reconnu que l'addition de l'eau donnait une précipitation d'oxychlorure $SbOCl$ jusqu'à ce que la liqueur titre 159 grammes d'acide chlorhydrique par litre; à partir de cette teneur, la précipitation cesse et le chlorure se dissout simplement. Cet équilibre chimique a été en outre étudié par Le Chatelier⁽³⁹⁶⁾ plus particulièrement au point de vue du rôle des variations de température. La chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré est de 4170^{cal} (Berthelot). Si l'on fait passer un courant gazeux dans la solution chlorhydrique de trichlorure il se produit des chlorhydrates de chlorure. Ditte a signalé le composé $SbCl^3 \cdot 5HCl$ et Engel a réussi à isoler un chlorhydrate hydraté :



En présence de chlorure de sodium, la précipitation de l'oxychlorure est notablement diminuée (Carron).

La solution chlorhydrique concentrée de trichlorure d'antimoine portée à l'ébullition perd d'abord du gaz chlorhydrique, puis un mélange renfermant un peu de trichlorure et finalement ce dernier distille⁽⁴⁰¹⁾. En présence de certains sels et dans un courant de gaz chlorhydrique, la volatilisation peut être notablement diminuée et l'on peut séparer ainsi par distillation le trichlorure d'arsenic qui est volatilisé dans les premières portions^(402 à 404).

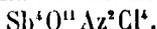
Le gaz ammoniac se combine au trichlorure d'antimoine en donnant les composés $SbCl^3 \cdot AzH^3$ et $SbCl^3 \cdot 2AzH^3$ [Dehérain⁽⁴⁰⁵⁾, Rose⁽⁴⁰⁶⁾].

L'hydrogène phosphoré fournit un corps noir qui, après lavage à l'eau et à l'acide chlorhydrique, contient du phosphore, de l'antimoine et du chlore (Mahn)⁽⁴⁰⁷⁾.

Le trichlorure d'antimoine s'unit au bioxyde d'azote (Besson)⁽⁴⁰⁸⁾. Thomas⁽⁴⁰⁹⁾ a étudié cette réaction et a fait réagir le bioxyde d'azote sur le trichlorure d'antimoine en solution sulfocarbonique ou chloroformique. En l'absence de peroxyde, le bioxyde est sans action, mais une

Ph. Schweig. 51-457-1827. — (392) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 125-87-1865. — (393) SAVANJEV. Z. Chem. 7-204-1871; B. Soc. Ch. (2)-16-79-1871. — (394) BAUDRIMONT. C. R. 42-805-1856. — (395) DITTE. C. R. 79-969-1874. — (396) LE CHATELIER. C. R. 100-737-1885; 102-1588-1886. — (397) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6)-10-133-1887. — (398) DITTE. An. Ch. Ph. (5)-22-557-1881. — (399) ENGEL. An. Ch. Ph. (6)-17-375-1889. — (400) CAUSSE. C. R. 113-1042-1891. — (401) SCHLEIER. Diss. Inaug. Erlangen, 1892. — (402) E. FISCHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 208-189-1881. — (403) HUFSCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 2245-1884. — (404) GOOCH, BROWNING et GRUSSLER. Z. anal. Chem. 32-475-1893. — (405) DEHERAIN. C. R. 52-754-1861. — (406) ROSE. An. Ch. Ph. (2)-62-522-1856. — (407) MAHN. Jenaer. Zeit. 5-160-1869. — (408) BESSON. C. R. 108-1012-1889. — (409) ТЮМАС. C. R. 120-1115-1895. —

trace de ce dernier corps entraîne la formation d'un précipité cristallin avec dégagement de chaleur. La formule brute de ce corps est :



Si le gaz bioxyde d'azote est mis en présence de trichlorure solide, ce dernier se liquéfie en même temps que le gaz s'absorbe et il se produit une simple solution qui abandonne tout le gaz dans le vide (Thomas) ⁽⁴¹⁰⁾.

Le pentachlorure de phosphore donne avec le trichlorure d'antimoine un composé double des deux pentachlorures (Weber) ⁽⁴¹¹⁾. Avec le tribromure de bore, il se forme du trichlorure de bore et du tribromure d'antimoine (Tarible) ⁽⁴¹²⁾.

Les composés halogènes métalliques, et particulièrement les composés halogènes alcalins, forment très facilement des composés doubles ^(413 à 426). Le sulfocyanate de plomb paraît fournir un sulfocyanate d'antimoine (Miquel) ⁽⁴²⁷⁾.

Le trichlorure d'antimoine produit quelques réactions colorées avec certains carbures d'hydrogène et les alcaloïdes ^(428 à 430). Il agit notamment sur le térébenthène (Riban) ⁽⁴²⁹⁾. Il se combine à l'éther ⁽⁴³¹⁻⁴³²⁾, au mercaptan ⁽⁴³³⁾, au chlorure de phosphényle ⁽⁴³⁴⁾, à l'aniline et aux toluïdines ⁽⁴³⁵⁾ et à quelques autres dérivés organiques ^(436 à 438).

PENTACHLORURE D'ANTIMOINE $\text{SbCl}_5 = 297,25$ (Sb : 40,57; Cl : 59,62)

Préparation. — Le pentachlorure d'antimoine se forme aisément lorsque l'on traite l'antimoine par le chlore en excès (H. Rose) ⁽³⁵²⁾. On peut aussi faire réagir le chlore sur le trichlorure d'antimoine. Il s'en produit de petites quantités par l'action de l'oxygène ou du chlore sur les solutions de trichlorure dans l'acide chlorhydrique concentré ^(439 440).

Propriétés physiques. — Le pentachlorure d'antimoine est un liquide incolore ou faiblement jaunâtre, fumant à l'air.

⁽⁴¹⁰⁾ THOMAS. C. R. **123**-51-1896. — ⁽⁴¹¹⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **125**-78-1865. — ⁽⁴¹²⁾ TARIBLE. C. R. **132**-204-1901. — ⁽⁴¹³⁾ ATRINSON. J. Chem. Soc. **43**-289-1885. — ⁽⁴¹⁴⁾ LINDET. An. Ch. Ph. (6)-**11**-215-1887. — ⁽⁴¹⁵⁾ WATSON. Chem. N. **58**-297-1888; J. Chem. Soc. Ind. **5**-590-1886. — ⁽⁴¹⁶⁾ SANDERSON. Ber. Chem. Gesell. **34**-1891. — ⁽⁴¹⁷⁾ GEISENHEIMER. An. Ch. Ph. (6)-**23**-285-1891. — ⁽⁴¹⁸⁾ HORTY. Am. Chem. J. **16**-490-1894. — ⁽⁴¹⁹⁾ WELLS et FOSTER. J. Chem. Soc. **72**-551-1897. — ⁽⁴²⁰⁾ WELLS et METZGER. Am. Chem. J. **26**-268-1901; B. Soc. Ch. (3)-**26**-1051 et 1054-1902. — ⁽⁴²¹⁾ VAN BENMELEN. B. Soc. Ch. (5)-**30**-1108-1905; Z. anorg. Chem. **33**-272-1905. — ⁽⁴²²⁾ PFEIFFER. Z. anorg. Chem. **36**-549-1905. — ⁽⁴²³⁾ JORDIS. Ber. Chem. Gesell. **36**-2539-1905. — ^(423 a) SAUNDERS. Am. Chem. J. **14**-152-1892. — ^(423 b) WELLS. Am. Chem. J. **26**-596-1902. — ⁽⁴²⁴⁾ WEINLAND et FEIGE. Ber. Chem. Gesell. **36**-244-246 et 259-1905. — ⁽⁴²⁵⁾ EPHRAÏM. Ber. Chem. Gesell. **36**-1815-1905. — ⁽⁴²⁶⁾ VAN BENMELEN, MARRING et NOODI. Z. anorg. Chem. **33**-272-1905. — ⁽⁴²⁷⁾ MIQUEL. An. Ch. Ph. (5)-**11**-554-1877. — ⁽⁴²⁸⁾ WATSON SMITH. Chem. N. **35**-271-1878; Ber. Chem. Gesell. **12**-1420-1879; B. Soc. Ch. (2)-**30**-197-1878; **34**-507 et 508-1880. — ⁽⁴²⁹⁾ RIBAN. An. Ch. Ph. (5)-**6**-58-42 et 262-1875. — ⁽⁴³⁰⁾ W. SMITH et G. DAVIS. J. Chem. Soc. **41**-414-1882. — ⁽⁴³¹⁾ NICKLES. C. R. **52**-596-1861. — ⁽⁴³²⁾ SABANEJEV. Z. anal. Chem. **205**-1871. — ⁽⁴³³⁾ CLAESSON. B. Soc. Ch. (2)-**25**-185-1876. — ⁽⁴³⁴⁾ H. KÖHLER. B. Soc. Ch. (2)-**36**-171-1881; Ber. Chem. Gesell. **13**-1626-1881. — ⁽⁴³⁵⁾ HOWARD et HIGBEE. Am. Chem. J. **23**-150-1900. — ⁽⁴³⁶⁾ CAUSSE. B. Soc. Ch. (5)-**7**-242-1892. — ⁽⁴³⁷⁾ COMSTOCK. Am. Chem. J. **18**-547-1896; B. Soc. Ch. (5)-**16**-1801-1896. — ⁽⁴³⁸⁾ SCHIFF. B. Soc. Ch. (3)-**26**-496-1901; Ber. Chem. Gesell. **34**-804-1901. — ⁽⁴³⁹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **105**-571-1858. — ⁽⁴⁴⁰⁾ ANSCHÜTZ et EVANS. Ber. Chem. Gesell. **1904**-1886. — ^(440 a) NOTKOMB. Chem. Centr. Bl.

Sous la pression ordinaire, il ne peut être distillé sans décomposition ; il se dissocie en trichlorure et chlore^(440 a). Sous la pression de 22^m/_m de mercure le point d'ébullition est 79°, sous 14^m/_m il s'abaisse à 68°⁽⁴⁴⁰⁾. PF : — 6° (Kammerer)⁽⁴⁴¹⁾, D₂₀ = 2,546 (Haagen)⁽⁴⁴²⁾, 2,280 (Becquerel)^(384 a). Densité de vapeur : 9,70 à 10,37 à 218°. Densité calculée : 10,27 (Anschütz et Evans)⁽⁴⁴⁰⁾. Indice de réfraction pour la raie D = 1,5910. Rotation magnétique 1,656 (H. Becquerel)^(364 a). Le perchlorure d'antimoine est mauvais conducteur de l'électricité^(442 a). Constante diélectrique, 3,78 à 21°,5 (Schlundt)⁽⁴⁴³⁾. Il n'est pas ionisant (Walden)⁽⁴⁴⁴⁾.

Le pentachlorure d'antimoine est soluble dans le chloroforme (Anschütz et Evans)⁽⁴⁴⁵⁾.

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation est 104870^{cal} (Thomsen)⁽³⁸⁵⁾.

Le chlore se dissout dans le perchlorure d'antimoine. L'iode fournit à 100° un chloriodure (Gramp)⁽⁴⁴⁶⁾.

Le gaz chlorhydrique donne, en présence de l'eau, un chlorhydrate hydraté SbCl⁵, 5HCl.10H²O (Engel)⁽⁴⁴⁷⁾. L'acide iodhydrique le réduit (Bunsen)⁽⁴⁴⁸⁾.

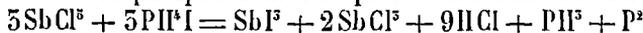
L'eau ajoutée dans les proportions de une molécule pour une molécule de pentachlorure ne produit pas de dégagement gazeux si l'on a soin de refroidir à 0°. En opérant en présence de chloroforme, on voit se séparer une masse cristalline blanche d'hydrate SbCl⁵.H²O (Anschütz et Evans)⁽⁴⁴⁵⁾. Un autre hydrate, obtenu par l'action d'une plus grande quantité d'eau, et répondant à la formule SbCl⁵.4H²O avait déjà été préparé par Weber^(448 a et 450). L'action d'une plus grande quantité d'eau donne de l'acide antimonique. Daubrawa⁽⁴⁴⁹⁾, en abandonnant le perchlorure à l'air humide, avait conclu à la formation d'un oxychlorure SbOCl⁵ que Anschütz et Evans⁽⁴⁴⁵⁾ n'ont pu reproduire.

L'hydrogène sulfuré produit des cristaux blancs facilement décomposables par la chaleur en trichlorure d'antimoine et chlorure de soufre (CloeZ)⁽⁴⁵¹⁾.

Le gaz ammoniac est fixé par le pentachlorure d'antimoine, et fournit les composés SbCl⁵.3AzH³ (Dchérain)⁽⁴⁰⁵⁾ et SbCl⁵.6AzH³ [Rose⁽⁴⁵²⁾, Persoz⁽⁴⁵³⁾]. L'hydrogène phosphoré est également absorbé en produisant un corps solide rouge suivant Rose⁽⁴⁵²⁾. Mahn⁽⁴⁰⁷⁾ a simplement observé la réaction suivante : $PH^3 + 4SbCl^5 = 4SbCl^3 + PCl^3 + 3HCl$.

(5)-8-808-1900. — (441) KAMMERER. Ber. Chem. Gesell. 8-507-1875. — (442) HAAGEN. B. Soc. Ch. (1)-10-553-1868. — (442 a) BLECKRODE. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-3-179-1878. — (443) SCHLUNDT. J. of ph. Chem. (5)-50-5. — (444) WALDEN. Z. ph. Chem. 43-585-1903; Chem. Centr. Bl. (5)-13-1208-1903. — (445) ANSCHÜTZ et EVANS. An. Chem. Pharm. Lieb. 239-288-1887. — (446) GRAMP. Ber. Chem. Gesell. 7-1721-1874; B. Soc. Ch. (2)-24-69-1875. — (447) ENGEL. C. R. 106-1797-1888. — (448) BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-1-1858. — (448 a) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 125-86-1865. — (449) DAUBRAWA. An. Chem. Pharm. Lieb. 186-118-1877. — (450) KOSSMANN. Chem. Centr. Bl. 1219-1887; Chem. Zeit. 11-1058-1896. — (451) CLOEZ. An. Ch. Ph. (5)-30-574-1850. — (452) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 24-165-1852. — (453) PERSOZ.

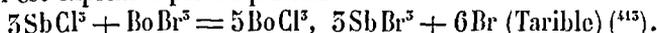
Avec l'iode de phosphonium il se produit la réaction ci-dessous :



(Ernestine et Peter Fireman) ⁽⁴⁵¹⁾.

L'hydrogène silicié le réduit, il se forme du trichlorure d'antimoine et du tétrachlorure de silicium (Mahn) ⁽⁴⁰⁷⁾.

Le pentachlorure d'antimoine s'unit à quelques chlorures métalloïdiques et fournit des composés doubles. L'oxychlorure de sélénium donne le corps $\text{SbCl}^5\text{SeOCl}^2$ (Weber) ⁽⁴⁵³⁾. Le pentachlorure de phosphore fournit le composé $\text{SbCl}^5\text{PCl}^5$, l'oxychlorure, le corps $\text{SbCl}^5\text{POCl}^2$ [Weber ⁽⁴⁵⁶⁾, Köhler ⁽⁴⁵⁷⁾, Cronander ⁽⁴⁵⁸⁾]. Avec le bromure de bore, la réaction est exprimée par l'équation :



Le bioxyde et le peroxyde d'azote donnent naissance respectivement aux composés $2\text{SbCl}^5\text{AzO}$ et $5\text{SbCl}^5\text{2AzO}^2$ (Besson) ⁽⁴⁰⁸⁾. Il se combine également au chlorure de nitrosyle [Weber ⁽⁴⁵⁰⁾, Sudborough ⁽⁴⁶⁰⁾, Van Heteren ⁽⁴⁶¹⁾]. Le sulfure de carbone réagit sur le pentachlorure d'antimoine. Il se forme du trichlorure d'antimoine, du tétrachlorure de carbone et du soufre (Hofmann) ⁽⁴⁶²⁾. Cette réaction est précédée de la formation d'un sulfochlorure selon Bertrand et Finot ⁽⁴⁶³⁾. Il se produit aussi du chlorure de soufre [Hüsemann ⁽⁴⁶⁴⁾, II. Lecture ⁽⁴⁶⁵⁾]. Il se combine à l'acide cyanhydrique et au chlorure de cyanogène (Klein) ⁽⁴⁶⁶⁾.

Le pentachlorure d'antimoine est susceptible de fournir des composés doubles avec les chlorures métalliques (Weinland et Schlegemilch) ⁽⁴⁶⁷⁾. Le chlorure d'or s'y dissout sous forme de combinaisons (Lindet) ^(467 a).

Un certain nombre de composés organiques réagissent sur le pentachlorure d'antimoine et fournissent des combinaisons; tels sont divers alcools, l'éther (C. Williams) ⁽⁴⁶⁸⁾, les acides organiques à fonction simple ou complexes ^(445-469 à 474). Il agit parfois comme chlorurant [Hofmann ⁽⁴⁷²⁾, Müller ⁽⁴⁷³⁾]. Il peut être utilisé comme réactif pour les alcaloïdes (Schulze) ⁽⁴⁷⁴⁾.

TRIBROMURE D'ANTIMOINE SbBr^3 559,88 (Sb : 55,54; Br : 66,65)

Préparation. — Le tribromure d'antimoine se produit dans l'action

An. Ch. Ph. (2)-44-522-1850. — ⁽⁴⁵⁴⁾ E. et P. FIREMAN. Chem. Centr. Bl. 703-1905. — ⁽⁴⁵⁵⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 125-528-1865; J. prakt. Chem. 95-145-1865; B. Soc. Ch. (1)-5-46-1866. — ⁽⁴⁵⁶⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 125-78-1865. — ⁽⁴⁵⁷⁾ KÖHLER. Ber. Chem. Gesell. 875-1880. — ⁽⁴⁵⁸⁾ CRONANDER. B. Soc. Ch. 19-499-1875. — ⁽⁴⁵⁹⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 123-347-1864. — ⁽⁴⁶⁰⁾ SUDBOROUGH. J. Chem. Soc. 59-661-1891. — ⁽⁴⁶¹⁾ VAN HETEREN. Z. anorg. Chem. 22-277-1899; J. Chem. Soc. 78-157-1900. — ⁽⁴⁶²⁾ HOFMANN. An. Chem. [Pharm. Lieb. 115-264-1860. — ⁽⁴⁶³⁾ A. BERTRAND et FINOT. B. Soc. Ch. (2)-34-201-1880. — ⁽⁴⁶⁴⁾ HÜSEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 117-229-1861. — ⁽⁴⁶⁵⁾ H. LECTURE. J. Chem. Soc. 69-700-1896. — ⁽⁴⁶⁶⁾ KLEIN. An. Chem. Pharm. Lieb. 74-85-1850. — ⁽⁴⁶⁷⁾ WEINLAND et SCHLEGEMILCH. Ber. Chem. Gesell. 34-2653-1901; B. Soc. Chim. (3)-28-114. — ^(467 a) LINDET. C. R. 101-1494-1885. — ⁽⁴⁶⁸⁾ C. WILLIAMS. J. Chem. Soc. 30-463-1876; B. Soc. Ch. (2)-27-177-1877. — ⁽⁴⁶⁹⁾ A. BETRAND. B. Soc. Ch. (2)-33-253-1880. — ⁽⁴⁷⁰⁾ W. LÆSSNER. J. prakt. Chem. (2)-13-418-1876; B. Soc. Ch. (2)-27-115-1877. — ⁽⁴⁷¹⁾ ROSENHEIM et LÆWENSTAMM. J. Chem. Soc. 82-68-558-1902; Ber. Chem. Gesell. 36-1853-1905. — ⁽⁴⁷²⁾ HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. (3)-61-222-1861. — ⁽⁴⁷³⁾ MÜLLER. J. Chem. Soc. 15-41-1862. — ⁽⁴⁷⁴⁾ SCHULZE.

directe du brome sur l'antimoine (Sérullas)⁽⁴⁷⁵⁾. On peut modérer l'action en opérant en présence de sulfure de carbone jouant le rôle de dissolvant [Nicklès⁽⁴⁷⁶⁾, Cooke⁽⁴⁷⁷⁾]. On le prépare encore en distillant un mélange de bromure de potassium bien sec et de sulfate d'antimoine (Mac Ivor)⁽⁴⁷⁸⁾.

Propriétés physiques. — Le tribromure d'antimoine est un solide incolore; cristallisant en octaèdres rhomboïdaux et en prismes [Nicklès⁽⁴⁷⁶⁾, Cooke⁽⁴⁷⁷⁾]. PF : 94° (Sérullas)⁽⁴⁷⁵⁾; 90° [Mac Ivor⁽⁴⁷⁸⁾, Kopp⁽⁴⁷⁹⁾]; 95° (Cooke)⁽⁴⁷⁷⁾. PE : 270° (Sérullas)⁽⁴⁷⁵⁾; 275° (Cooke)⁽⁴⁷⁷⁾; 285° (Mac Ivor)⁽⁴⁷⁸⁾; 275°,4 (Kopp)⁽⁴⁷⁹⁾; 275° pour H = 760 et 145° pour H = 11^{mm}. (Anschütz et Weger)⁽⁴⁸⁰⁾. $D_{25} = 4,148$ (Cooke)⁽⁴⁷⁷⁾. $D_{00} = 5,641$ (Kopp)⁽⁴⁷⁹⁾. Densité de vapeur : 12,57. Densité calculée : 12,45. Worcester⁽⁴⁸¹⁾. Chaleur de fusion : 9750 calories (Tolloczko)⁽⁵⁷⁰⁾. Constante cryoscopique : 267 [Tolloczko⁽⁴⁸²⁾, Garelli et Bassani⁽⁴⁸³⁾]. Il se dissout dans l'éther, le sulfure de carbone et le tribromure d'arsenic (Retgers)⁽⁴⁸⁴⁾.

Propriétés chimiques. — Le tribromure d'antimoine est très hygroscopique; sous l'action de l'eau, il fournit un oxybromure.

Le phosphore réagit sur une solution sulfocarbonique de tribromure en donnant une poudre rouge foncée que Ramsay et Mac Ivor⁽⁴⁸⁵⁾ considèrent comme du phosphure d'antimoine.

Le bioxyde d'azote pur ne l'attaque pas en solution chloroformique. En présence d'un peu de peroxyde, il se comporte comme le trichlorure (Thomas)⁽⁴⁰⁰⁾. Il est facilement attaqué par les acides azotique et sulfurique (Löwig)⁽⁴⁸⁶⁾.

Les combinaisons du tribromure d'antimoine avec les composés halogènes des métalloïdes ont été peu étudiés. Le bromure de bore le dissout sans le décomposer (Tarible)⁽⁴⁴²⁾. Il s'unit facilement à un certain nombre de chlorures, et d'autres halogénés métalliques (Atkinson)⁽⁴⁸⁷⁾. Le chlorure d'or ne s'y combine pas (Lindet)^(467 a).

Le tribromure d'antimoine forme des combinaisons avec l'alcool⁽⁴⁷⁶⁾, l'éther⁽⁴⁷⁶⁾, la pyridine⁽⁴⁸⁸⁾ et quelques autres bases⁽⁴⁸⁹⁾.

Chaleur de formation : $Sb + Br^3 \text{ liq.} = Sb Br^3 \text{ crist.} + 61\,400^{\text{cal}}$. (Güntz)^(489 a)

Pentabromure d'antimoine $SbBr^5 = 519,80$. — Dans le cours de leurs recherches thermo-chimiques sur l'hydrogène antimonié (Berthelot et Petit)⁽⁴⁹⁰⁾ ont été conduit à admettre la formation du

An. Chem. Pharm. Lieb. 109-177-1859; B. Soc. Ch. (1)-1-514-1858. — ⁽⁴⁷⁵⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. (2)-38-522-1828. — ⁽⁴⁷⁶⁾ NICKLÈS. An. Ch. Ph. (3)-62-250-1861. — ⁽⁴⁷⁷⁾ COOKE. Proc. Am. Akad. 13-52-75-1877. — ⁽⁴⁷⁸⁾ MAC IVOR. Chem. N. 29-179-1874. — ⁽⁴⁷⁹⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. 95-352-1855. — ⁽⁴⁸⁰⁾ ANSCHÜTZ et WEGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 264-297-1891. — ⁽⁴⁸¹⁾ WORCESTER. Proc. Am. Akad. (2)-10-61-1885. — ⁽⁴⁸²⁾ TOLLOCZKO. Chem. Centr. Bl. 989-1901. — ⁽⁴⁸³⁾ GARELLI et BASSANI. J. Chem. Soc. 373-1901. — ⁽⁴⁸⁴⁾ RETGERS. Z. ph. Chem. 11-359-1893. — ⁽⁴⁸⁵⁾ RAMSAY et MAC IVOR. Ber. Chem. Gesell. 1502-1875. — ⁽⁴⁸⁶⁾ LÖWIG. Rep. für Pharm. 29-266-1828. — ⁽⁴⁸⁷⁾ ATKINSON. J. Chem. Soc. 43-299-1885. — ⁽⁴⁸⁸⁾ HAYES. J. Chem. Soc. 492-1902; J. Am. Chem. Soc. 24-560-1902. — ⁽⁴⁸⁹⁾ ROSENHEIM et STELLMANN. J. Chem. Soc. 68-1902. — ^(489 a) GÜNTZ. C. R. 101-161-1885. — ⁽⁴⁹⁰⁾ BERTHELOT

pentabromure d'antimoine dans l'action du brome sur cet hydrure. - $SbH^3 + 8Br = SbBr^5 + 5HBr$. Rosenheim et Stellmann⁽⁴⁸⁰⁾ ont réussi à préparer ses combinaisons avec la diméthylaniline, la pyridine et la quinoléine.

TRIODURE D'ANTIMOINE $Sb I^3 = 500,55$ (Sb : 25,97; I : 76,02)

Préparation. — L'iode se combine à froid à l'antimoine avec dégagement de chaleur, ce qui permet d'obtenir directement ce triiodure [Brandes⁽⁴⁹¹⁾, Sérullas⁽⁴⁹²⁾, Berthemont^(493 a)]. Mais il est préférable, à cause de la violence de la réaction, d'ajouter de l'antimoine pulvérisé, par petites portions à une solution d'iode dans le sulfure de carbone [Nicklès⁽⁴⁹³⁾, Cooke⁽⁴⁷⁷⁾].

Perrier et Lebrument⁽⁴⁹⁴⁾ triturent dans un mortier une partie d'iode et 2 parties d'antimoine avec un peu d'alcool. Le produit desséché est ensuite soumis à la sublimation. On l'obtient encore par calcination du sulfate antimonicux avec l'iodure de potassium (Mac Ivor)^(494 a).

Propriétés physiques. — Le triiodure d'antimoine est un corps trimorphe. Ses diverses modifications se produisent dans les conditions suivantes :

1° *Iodure hexagonal.* — Cristallisation de la solution sulfocarbonique.

2° *Iodure orthorhombique.* — Par sublimation.

3° *Iodure monoclinique.* — Action de la lumière sur la solution sulfocarbonique du premier.

IODURE HEXAGONAL. — Prismes hexagonaux d'un rouge rubis. La coloration varie un peu suivant les auteurs. Il peut être brun rouge selon Mac Ivor⁽⁴⁹³⁾. PF : 165°⁰,5 (Mac Ivor)^(494 a); 164° (Mac Ivor)⁽⁴⁹⁶⁾; 167° (Cooke)⁽⁴⁷⁷⁾; PE : 400°⁰,4 et 400°⁰,9 sous 758^{mm},5 (Cooke et Bennett)⁽⁴⁹⁷⁾; D = 4,676 (Schroder), 4,848 à 24° (Cooke)⁽⁴⁷⁷⁾ et 5,01 (Bödeker).

La vapeur est rouge orange. La densité de vapeur est de 17,59; la densité calculée étant 17,29 (Worcester)⁽⁴⁸¹⁾.

Ce triiodure d'antimoine est soluble dans l'alcool, le chloroforme, le benzène, le toluène, le xylène, le sulfure de carbone, l'iodure de méthylène⁽⁴⁹⁸⁾, le bromure de bore⁽⁴¹³⁾, le tribromure d'arsenic⁽⁴⁸⁴⁾. Il est insoluble dans le tétrachlorure de carbone.

IODURE RHOMBIQUE. — Cristaux jaunâtres isomorphes avec les cristaux de tribromure et trichlorure d'antimoine. La modification hexagonale se transforme complètement en cette variété à 114°. La solution dans le sulfure de carbone est jaunâtre (Cooke)⁽⁴⁷⁷⁾.

et PETIT. An. Ch. Ph. (6)-18-73-1889. — ⁽⁴⁹¹⁾ BRANDES. Ar. der Pharm. (2)-14-155-1858; 17-283-1859 et 21-519-1840. — ⁽⁴⁹²⁾ SÉRULLAS. J. Pharm. Ch. (2)-14-19-1828. — ^(493 a) BERTHEMONT. J. Pharm. Ch. (2)-14-615-1828. — ⁽⁴⁹³⁾ NICKLÈS. J. Pharm. Ch. (5)-41-147-1862; C. R. 48-837; C. R. 50-872 et 51-1097-1860. — ⁽⁴⁹⁴⁾ PERRIER et LEBRUMENT. B. Chim. appliquée 4-254-1862. — ^(494 a) MAC IVOR. Chem. N. 29-255-1874; B. Soc. Ch. (1)-22-266-1874. — ⁽⁴⁹⁵⁾ MAC IVOR. Chem. N. 29-255-1874. — ⁽⁴⁹⁶⁾ MAC IVOR. Chem. N. 32-252-1876. — ⁽⁴⁹⁷⁾ COOKE et BENNETT. Chem. N. 44-255-1881. — ⁽⁴⁹⁸⁾ RETGERS. Z. anorg. Chem. 3-344-

Iodure monoclinique. — Cristaux prismatiques ou tables d'un jaune verdâtre, parfois jaune citron. $D_{220} = 4,768$ (Cooke)⁽⁴⁷⁷⁾.

Propriétés chimiques. — Le triiodure d'antimoine ne se décompose pas à l'air ou dans l'oxygène sec. L'eau le détruit avec formation d'oxyiodure. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique, l'acide iodhydrique et l'acide tartrique.

On peut le distiller dans l'hydrogène sans décomposition. Le fluor, le chlore et le brome en déplacent l'iode facilement.

Cet iodure forme aisément des combinaisons doubles avec les halogènes métalliques^(495 et 499 à 502).

Chaleur de formation : $Sb + Br^3 \text{ gaz} = Sb Br^3 + 49\,200^{\text{cal}}$ (Güntz)^(489 a).

Pentaïodure d'antimoine $SbI^5 = 754,25$. — Ce composé a été préparé par Pendleton⁽⁵⁰³⁾ en fondant l'antimoine pur, en tube scellé, et dans un gaz inerte avec un excès d'iode. On élimine ensuite l'iode en excès en chauffant à 150° . Le produit est une masse homogène cristalline d'un brun foncé, fusible à $78-79^{\circ}$, décomposable par l'eau et par une faible élévation de température. Van der Espt⁽⁵⁰⁴⁾ obtient un pentaïodure en distillant une partie d'antimoine avec cinq parties d'iode, et aussi par l'action de l'hydrogène antimonié sur une solution alcoolique d'iode. Mac Ivor⁽⁵⁰⁵⁾ n'a pu le préparer par le premier procédé donné par Van der Espt.

Combinaisons de l'antimoine avec l'oxygène. — Les combinaisons binaires d'antimoine et d'oxygène dont l'existence est nettement établie sont au nombre de trois :

1° L'anhydride antimonieux Sb^4O^6 ;

2° Le peroxyde d'antimoine ou antimoniade d'antimoine Sb^2O^6 ;

3° L'anhydride antimonique Sb^3O^5 .

Un sous-oxyde Sb^3O^5 avait été signalé par Berzélius⁽⁵⁰⁶⁾, comme résultat de l'oxydation de l'antimoine à l'air humide. Ce composé se formerait en plus grande quantité en plaçant de l'antimoine pulvérisé au fond d'un récipient rempli d'eau. Un fil de platine, en contact avec cet antimoine, permet le passage du courant électrique et en fait le pôle positif de cette cuve électrolytique. On voit se former des flocons gris bleuâtres que l'on isole. Proust⁽⁵⁰⁷⁾ avait également fait cette expérience et considéré la substance ainsi produite comme un mélange d'oxyde et de métal. D'après Marchand⁽⁵⁰⁸⁾, on obtiendrait un sous-oxyde dans l'électrolyse d'une solution d'émétique, mais les résultats de Böttger⁽⁵⁰⁹⁾ sont

1892. — ⁽⁴⁹⁹⁾ SCHAEFFER. An. Ph. Chem. Pogg. **109**-611-1860; B. Soc. Ch. (2)-**2**-282-1860. — ⁽⁵⁰⁰⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **109**-609-1860. — ⁽⁵⁰¹⁾ MOSNIER. An. Ch. Ph. **2**-374-1897. — ⁽⁵⁰²⁾ WELKOW. Ber. Chem. Gesell. **804**-1874. — ⁽⁵⁰³⁾ PENDLETON. Chem. N. **48**-97-1885; J. Pharm. Ch. (5)-**9**-414-1884. — ⁽⁵⁰⁴⁾ VAN DER ESPT. J. Pharm. Ch. (3)-**45**-554-1864. — ⁽⁵⁰⁵⁾ MAC IVOR. B. Soc. Ch. (3)-**30**-483-1903; Chem. N. **86**-223-1902. — ⁽⁵⁰⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (1)-**86**-225-1815. — ⁽⁵⁰⁷⁾ PROUST. An. Ph. Gilbert **25**-186-1807. — ⁽⁵⁰⁸⁾ MARCHAND. J. prakt. Chem. **34**-381-1845. — ⁽⁵⁰⁹⁾ BÖTTGER. J. prakt. Chem. **68**-372-1856. —

contradictaires. Enfin Jones⁽⁵¹⁰⁾ aurait obtenu un oxyde de composition voisine de Sb^2O dans l'action de l'hydrogène antimonié sur les alcalis.

ANHYDRIDE ANTIMONIEUX $Sb^2O^3 = 288$ (Sb : 85,53; O : 16,66)

État naturel. — Nous rappellerons que l'anhydride antimoneux se rencontre dans la nature sous deux états cristallins différents. Ces deux variétés dimorphes constituent la valentinite et la sénarmontite.

Préparation. — Les procédés de préparation de l'oxyde d'antimoine sont nombreux. Nous décrivons un procédé permettant de l'obtenir pur et nous grouperons ensuite les principaux modes de préparation qui ont été donnés :

L'anhydride antimoneux pur s'obtient aisément en partant du chlorure ou de l'oxychlorure pur. Ces composés sont soumis à une ébullition prolongée avec une solution étendue d'ammoniaque. On décante le liquide et on le renouvelle jusqu'à ce que la liqueur n'enlève plus de chlore. On lave ensuite avec de l'eau distillée.

On termine le lavage lorsque les eaux ne sont plus alcalines. Le produit est recueilli et séché. Il est préférable d'utiliser l'ammoniaque plutôt que la potasse et la soude qui sont toujours retenues par l'anhydride antimoneux (Güntz)⁽⁵¹¹⁾.

Formation. — 1° Oxydation directe de l'antimoine par l'air ou l'oxygène, ou la vapeur d'eau [Debray^(511 a), Regnault^(511 b)];

2° Oxydation de l'antimoine par l'acide azotique dilué. Le produit n'est jamais pur, il est toujours mélangé d'oxydes supérieurs^(512 et 513);

3° Oxydation de l'antimoine par fusion avec les nitrates et bisulfates alcalins⁽⁵¹³⁾;

4° Décomposition de l'oxychlorure d'antimoine sous l'action de la chaleur;

5° Action des solutions d'alcalis caustiques ou de carbonates alcalins sur les solutions d'antimoine^(514 et 515 a);

6° Réduction des oxydes supérieurs [par l'acide sulfureux⁽⁵¹⁶⁾, l'acide iodhydrique].

7° Grillage du sulfure d'antimoine ou, encore, attaque du sulfure par un acide et traitement de la solution du composé d'antimoine obtenu par les solutions alcalines [Linder⁽⁵¹⁷⁾, Horming⁽⁵¹⁸⁾, Durand⁽⁵¹⁹⁾].

Cristallisation. — 1° ANHYDRIDE PRISMATIQUE (Valentinite). — Cette variété se produit par la combustion de l'antimoine dans un creuset, ou encore par sublimation de l'anhydride dans un tube de porcelaine tra-

⁽⁵¹⁰⁾ JONES. J. Chem. Soc. 29-642-1876. — ⁽⁵¹¹⁾ GÜNTZ. Encyclopédie Chim. de Frémy. 22-530-1884. — ^(511 a) DEBRAY. C. R. 58-1209-1864. — ^(511 b) REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-62-362-1836. — ⁽⁵¹²⁾ BRANDES. Ar. der Pharm. (2)-21-156-1840. — ⁽⁵¹³⁾ PREUSS. An. Chem. Pharm. Lieb. 31-197-1839. — ⁽⁵¹⁴⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 53-161-1841. — ⁽⁵¹⁵⁾ LONG. J. Am. Chem. Soc. 17-87-1895. — ^(515 a) MITSCHERLICH. An. Ch. Ph. (2)-73-393-1840. — ⁽⁵¹⁶⁾ KNORRE. Z. angew. Chem. 155-1888. — ⁽⁵¹⁷⁾ LINDER. Z. Chem. 5-442-1869; B. Soc. Ch. (1)-12-455-1869. — ⁽⁵¹⁸⁾ HORMING. J. Pharm. Ch. (3)-13-355-1848. — ⁽⁵¹⁹⁾ DURAND. J. Pharm.

versé par un lent courant d'air. Mitscherlich^(515 a) l'a préparé en ajoutant, à une dissolution bouillante de chlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, une dissolution de carbonate de soude. Debray^(511 a) décompose l'oxychlorure d'antimoine par l'eau à 150°. Il se produit aussi dans le grillage du sulfure d'antimoine (Terreil)⁽⁵²⁰⁾.

2° ANHYDRIDE OCTAÉDRIQUE. — Cette variété est la moins stable dans les conditions ordinaires. On observe sa formation dans la sublimation de l'anhydride prismatique. Elle se condense dans les parties froides⁽⁵²⁰⁻⁵²¹⁾.

L'oxyde dissous dans une solution bouillante de soude, que l'on abandonne au refroidissement à l'abri du contact de l'air, laisse déposer l'anhydride octaédrique. Il se produit aussi en cristaux octaédriques très petits lorsqu'on décompose une solution d'émétique ou de protochlorure d'antimoine, par les lessives alcalines ou les carbonates alcalins (Mitscherlich)^(515 a). Pasteur⁽⁵²²⁾ a observé la production de cristaux octaédriques dans la décomposition de l'oxychlorure d'antimoine humide.

Propriétés physiques. — 1° Anhydride prismatique. — La forme cristalline a été étudiée par Laspeyres⁽⁵²³⁾ et Groth⁽⁵²⁴⁾. La densité est 5,72 pour les cristaux artificiels et 5,70 pour les cristaux naturels (Exitèle d'Algérie) (Terreil)⁽⁵²⁰⁾.

2° Anhydride octaédrique. — La densité de cette seconde variété est beaucoup plus élevée. D = 5,22 à 5,30 (de Sénarmont)⁽⁵²⁵⁾; 5,566 (Mohs)⁽⁵²⁶⁾; 5,778 (Boullay)⁽⁵²⁷⁾; 6,6952 (Karsten)⁽⁵²⁸⁾; 5,251 (Playfair et Joule)⁽⁵²⁹⁾; 5,11 (Terreil)⁽⁵²⁰⁾.

Dureté : 2 à 2,5. Dilatation : $\alpha_{0}^{\text{cub.}} = 0,0000589 \frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta} = 1,71$ (Fizeau)⁽⁵³⁰⁾.

La chaleur de transformation de l'anhydride octaédrique en anhydride prismatique est 1200^{cal} (Güntz)⁽⁵³¹⁾.

La densité de vapeur de l'anhydride antimonieux est, à 1560°, de 19,6 à 19,98. La densité calculée pour Sb⁴O⁶ est 19,90 (V. et C. Meyer)⁽⁵³²⁾.

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques des deux variétés d'anhydride antimonieux sont sensiblement les mêmes. Toutefois l'anhydride prismatique paraît dans quelques cas plus facilement attaquant que l'anhydride octaédrique. Le sulfhydrate d'ammoniaque, par exemple, colore immédiatement le premier, tandis que les cristaux octaédriques restent blancs dans ce réactif, mais il perd cette propriété lorsqu'il est pulvérisé. L'anhydride prismatique se dissout plus facilement dans les acides et les lessives alcalines (Terreil)⁽⁵²⁰⁾.

Ch. (5)-2-564-1842. — (520) TERREIL. An. Ch. Ph. (4)-7-550-1866. — (521) FISCHER. Jahresh. 1151-1875. — (522) PASTEUR. An. Ch. Ph. (3)-24-442-1848; 28-56-1850; 31-67-1851. — (523) LASPEYRES. Z. Krist. 9-162-1884. — (524) GROTH. An. Ph. Chem. Pogg. 137-429-1869. — (525) DE SÉNARMONT. J. Pharm. Ch. (5)-19-444-1851; An. Ch. Ph. (3)-31-504; 32-129-1851. — (526) MOHS. Tabcl. d. specif. Gewicht. d. Körper. Böttger Francfort, 1857. — (527) BOULLAY. An. Ch. Ph. (2)-43-266-1850. — (528) KARSTEN. J. Chem. Ph. Schweig. 65-594-1832. — (529) PLAYFAIR et JOULE. J. Chem. Soc. 3-83-1846. — (530) FIZEAU. An. Ch. Ph. (4)-8-560-1866. — (531) GÜNTZ. C. R. 98-505-1884. — (532) V. et C. MEYER. Ber. Chem. Gesell.

L'anhydride antimonieux est réduit au rouge par l'hydrogène.

Dans un courant de chlore, l'anhydride antimonieux donne un mélange des deux chlorures et du peroxyde Sb^2O^4 qui est lui-même décomposé par le chlore si l'on élève la température [Weber⁽⁵³⁵⁾, Willgerodt⁽⁵³⁴⁾].

Chauffé dans l'oxygène de l'air, cet anhydride tend à se transformer en peroxyde Sb^2O^4 . Cette fixation d'oxygène est complète de 590° à 775° (Carnelley et Walker)⁽⁵³⁵⁾. A plus haute température, ce dernier perd de l'oxygène et il se reforme de l'anhydride antimonieux (Baubigny)⁽⁵³⁵⁾.

Le soufre fournit du sulfure d'antimoine et de l'anhydride sulfureux. Avec peu de soufre, on obtient du verre d'antimoine.

L'anhydride antimonieux est facilement réduit par le carbone et par l'oxyde de carbone^(537 b), et aussi par fusion avec quelques sels réducteurs, cyanure de potassium, formiate de potassium⁽⁵³⁶⁾. Il est réduit par les métaux alcalins, par le magnésium et aussi par l'aluminium⁽⁵³⁷⁾. L'azoture de bore le réduit également^(537 a).

L'anhydride antimonieux est à peu près insoluble dans l'eau froide et même dans l'eau bouillante. Il est légèrement soluble dans l'alcool et dans la glycérine (Köhler)⁽⁵³⁸⁾.

L'hydrogène sulfuré le colore en jaune, déjà à froid. A chaud, il se produit un oxysulfure et de l'eau (Schumann)⁽⁵³⁹⁾.

Le trichlorure de phosphore est décomposé avec production de phosphore amorphe, d'anhydride et de trichlorure d'antimoine (Michaëlis)⁽⁵⁴⁰⁾. Le tétrachlorure de silicium à 370° donne de la silice et du trichlorure d'antimoine (G. Rauter)⁽⁵⁴¹⁾. Le chlorure de soufre réagit selon l'équation, $6S^2Cl^2 + 2Sb^2O^3 = 4SbCl^3 + 5SO^2 + 9S$ (Prinz)⁽⁵⁴²⁾.

L'anhydride antimonieux est soluble dans l'acide chlorhydrique, et insoluble dans les acides azotique et sulfurique étendus (Terreil)⁽⁵⁴³⁾. L'acide azotique concentré l'oxyde en donnant un mélange de peroxyde et d'anhydride antimonique⁽⁵⁴⁴⁾. L'acide sulfurique donne un sulfate d'antimoine⁽⁵⁴⁵⁾. Les lessives alcalines le dissolvent également en produisant des antimonites [Mitscherlich⁽⁵⁴⁶⁾, Corminbœuf⁽⁵⁴⁷⁾].

L'anhydride antimonieux est, en outre, soluble dans l'acide tartrique⁽⁵⁴⁸⁾, l'acide lactique⁽⁵⁴⁹⁻⁵⁵⁰⁾ et quelques autres composés organiques^(551 à 555). Quelques phénols donnent des réactions colorées (L. Levy)⁽⁵⁵⁶⁾.

Chaleur de formation : $Sb^2 + O^3 = Sb^2O^3$ prismat. + 166 900^{cal.} (Thomson)^(556 a).

1282-1879, B. Soc. Chim. (2)-53-114-1880. — (535) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **112**-625-1861. — (534) WILLGERODT. J. prakt. Chem. (2)-**31**-559-1885. — (538) CARNELLEY et WALKER. J. Chem. Soc. **53**-86-1888. — (539) NELISSEN. B. Ac. Belg. (3)-**13**-258-1887. — (537) GUILLET. Thèse Doct. ès sciences. Paris, 1902. — (537 a) MÖSER et EIDMANN. Ber. Chem. Gesell. **35**-555-1902; B. Soc. Ch. (3)-**28**-878-1902. — (537 b) GMELIN. An. Ph. Gilbert. (1)-**8**-319-1801. — (538) KÖHLER. Polyt. J. Dingler **258**-520-1885. — (539) SCHUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **187**-312-1877. — (540) MICHAELIS. J. prakt. Chem. (2)-**4**-449-1871; B. Soc. Ch. (1)-**17**-205-1872. — (541) RAUTER. An. Chem. Pharm. Lieb. **270**-251-1892. — (542) PRINZ. An. Chem. Pharm. Lieb. **223**-556-1884. — (543) TERREIL. An. Ch. Ph. (4)-**7**-580-1866. — (544) PELIGOT. C. R. **23**-709-1846. — (545) SCHÜTZ-SELLAC. Ber. Chem. Gesell. **4**-15-1871. — (546) MITSCHERLICH. J. prakt. Ch. **19**-455-1840. — (547) CORMINBOEUF. C. R. **115**-1505-1892. — (548) SCHÜTZ. J. prakt. Chem. (2)-**27**-322-1885. — (550) KRETZSCHMAR. Chem. Zeit. **943**-1888. — (550) WAITE.

Hydrates antimonieux. — Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, l'anhydride antimonieux ne s'hydrate pas directement, cependant on peut obtenir des hydrates par voie indirecte. On a signalé les composés suivants : SbO^3H^3 , acide ortho-antimonieux ; $Sb^2O^5H^4$, acide pyro-antimonieux ; SbO^2H , acide méta-antimonieux.

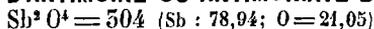
Acide ortho-antimonieux. — Cet hydrate a été préparé par Clarke et Stallo⁽⁵³⁷⁾, en décomposant un tartrate double d'antimoine et de baryum par la quantité rigoureusement équivalente d'acide sulfurique étendu et froid ; après filtration, on obtient une liqueur claire qui, peu à peu, se trouble et laisse déposer une poudre blanche qu'on lave avec soin et dessèche à 110°. Cet hydrate conserve son eau jusqu'à 150°.

Selon Güntz⁽⁵³⁸⁾, l'addition d'un acide ou d'un alcali à la solution du tartrate double d'antimoine et de potassium ne donne pas cet hydrate, mais un précipité dont la composition varie avec la température et la dilution. Il en est de même pour l'ammoniaque (Carnelley et Walker)⁽⁵³⁹⁾.

Acide pyro-antimonieux. — Schaffner⁽⁵⁴⁰⁾ dissout le sulfure d'antimoine dans la potasse et ajoute ensuite à la solution du sulfate de cuivre en solution aqueuse jusqu'à ce qu'une portion de la liqueur filtrée donne, avec un acide, un précipité franchement blanc. On filtre alors toute la liqueur et l'on précipite par un acide, l'acide acétique, par exemple. L'existence de cet hydrate est mise en doute par Serono⁽⁵⁴¹⁾.

Acide méta-antimonieux. — Ce dernier hydrate se produirait dans la décomposition du tartrate double d'antimoine et de potasse par un acétate ou un carbonate alcalin (Long)⁽⁵⁴²⁾. L'existence de ces différents hydrates ne semble pas établie d'une façon indiscutable. L'anhydride antimonieux, qui peut être envisagé comme tel par suite de l'existence certaine d'antimonites correspondant aux acides signalés, se comporte d'ailleurs comme un oxyde basique, dans un grand nombre de cas.

PEROXYDE D'ANTIMOINE OU ANTIMONIATE D'ANTIMOINE



Préparation. — Cet oxyde correspond à la variété naturelle désignée sous le nom de *cervantite*. Ce composé se forme par la calcination à l'air des autres composés oxygénés de l'antimoine. Pour l'obtenir, on prépare l'anhydride antimonique par l'une des méthodes que nous signalons plus loin et on le soumet à la calcination au rouge vif.

Propriétés. — Le peroxyde d'antimoine est une poudre blanche,

Jahresh. Techn. 1161-1887. — ⁽⁵³¹⁾ VOGEL, Ber. Chem. Gesell. 38-1885. — ⁽⁵³²⁾ HENDERSON et PRENTICE, J. Chem. Soc. 1050-1895. — ⁽⁵³³⁾ ROSENHEIM et BIERBRAUER, J. Chem. Soc. 570-1899 ; Z. anorg. Chem. 20-281-1899. — ⁽⁵³⁴⁾ HENDERSON et PRENTICE, J. Chem. Soc. 81-658-1902 ; B. Soc. Ch. (3)-28-975-1902. — ⁽⁵³⁵⁾ JORDIS, J. Chem. Soc. 740-1902 ; Z. angew. Chem. 15-906-1902. — ⁽⁵³⁶⁾ L. LÉVY, C. R. 103-1195-1886. — ^(536 a) THOMSEN, Thermochem. Unters. 2-529. — ⁽⁵³⁷⁾ CLARKE et STALLO, Ber. Chem. Gesell. 1787-1880. — ⁽⁵³⁸⁾ GÜNTZ, C. R. 102-1472-1886. — ⁽⁵³⁹⁾ CARNELLEY et WALKER, J. Chem. Soc. 53-60-1888. — ⁽⁵⁴⁰⁾ SCHAFFNER, An. Chem. Pharm. Lieb. 51-168-1844. — ⁽⁵⁴¹⁾ SERONO, Ber. Chem. Gesell. 27-859-1894. Gozz et Cu, Itol. 24-274-1894. — ⁽⁵⁴²⁾ LONG, J. Am. Chem. Soc. 17-87-1895. — ⁽⁵⁴³⁾ PLAYFAIR et

teintée de jaune, devenant franchement jaune à chaud et reprenant sa couleur primitive après le refroidissement. Densité : 4,07 (Playfair et Joule)⁽⁵⁶⁵⁾. La cervantite a pour densité : 4,08 (Dana). Dureté : 4 à 5. Chaleur spécifique : 0,0951 (Regnault)⁽⁵⁶⁴⁾. Le peroxyde d'antimoine est peu soluble dans l'eau.

Cet oxyde se décompose sous l'action de la chaleur, bien avant le point de fusion de l'or, ainsi que l'a démontré Baubigny⁽⁵⁶⁵⁾. Antérieurement, la plupart des auteurs le considéraient comme stable vers cette température⁽⁵⁶⁶⁾.

Les réducteurs réagissent sur ce composé sensiblement de la même façon que sur l'anhydride antimonieux. Comme ce dernier, il est facilement réduit par le charbon, les métaux alcalins, le cyanure de potassium, etc.... Avec le soufre, on obtient du sulfure d'antimoine et de l'anhydride sulfureux : $Sb^2O^4 + 5S = Sb^2S^5 + 2SO^2$. Par fusion avec l'antimoine, on produit une réduction partielle $Sb^2O^4 + 2Sb = 4Sb^2O^3$; également avec le sulfure d'antimoine : $9Sb^2O^4 + Sb^2S^3 = 10Sb^2O^5 + 5SO^2$.

Ce composé a été, tout d'abord, regardé comme un anhydride particulier, par suite de son action sur les bases avec lesquelles il fournit des sels. L'étude de ces derniers a montré que l'on devait les envisager comme des mélanges d'antimonites et d'antimoniates, ce qui justifie la constitution admise pour Sb^2O^4 qui serait un oxyde salin (Mitscherlich)⁽⁵⁴⁶⁾.

L'hydrate $Sb^2O^4.H^2O$ a été préparé par Berzélius⁽⁵⁶⁶⁾ en traitant par un acide le produit de sa dissolution dans la potasse ou la soude.

ANHYDRIDE ANTIMONIQUE $Sb^2O^5 = 520$ (Sb : 75; O : 25)

Préparation. — On prépare l'anhydride antimonique en oxydant l'antimoine pulvérisé par l'acide azotique. On reprend plusieurs fois le résidu par cet acide. On lave ensuite l'eau et l'on dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 275°^(566 et 572 et 573).

On peut encore l'obtenir dans les réactions suivantes :

1° Action de l'antimoine pulvérisé sur l'oxyde de mercure⁽⁵⁶⁶⁾.

2° Action de l'eau oxygénée, ou du peroxyde de sodium sur l'antimoine ou son sulfure^(574 à 576).

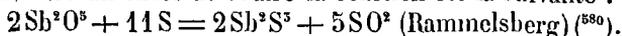
3° Action des oxydants, nitrate de potassium, permanganate, sur les oxydes inférieurs ou le sulfure.

Propriétés. — L'anhydride antimonique est une poudre d'un jaune citron, qui prend une coloration plus foncée sous l'action de la chaleur.

JOULE. J. Chem. Soc. (2)-401-1845. — (564) REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-1-129-1841. — (565) BAUBIGNY. C. R. 124-499 et 560-1897. — (566) DEXTER. An. Ph. Chem. Pogg. 100-565-1857. — (567) BRUNCK. Z. anal. Chem. 34-171-1895. — (568) BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 192-315-1878. — (569) GÜNTZ. C. R. 101-161-1885. — (570) READ. J. Chem. Soc. 65-315-1894. — (571) CARNELLEY et WALKER. J. Chem. Soc. 53-86-1888. — (572) GEUTHER. J. prakt. Chem. (2)-3-458-1871. — (573 a) BOURSON. An. Ch. Ph. (2)-70-109-1859. — (573 b) DAUBRAWA. An. Chem. Pharm. Lieb. 186-110-1877. — (573 c) CONRAD. Chem. N. 40-197-1870. — (573 d) BOSEK. J. Chem. Soc. 67-515-1895. — (574) CLARKE. Chem. N. 67-249-1893. — (575) ZAMBELLI et LUZZATTO. An. Ch. Farm. (4)-3-229-1886. — (576) HAMPE. Chem. Zeit. 18-1890-1895. — (577) BOULLAY.

D = 5,78 (Playfair et Joule) ⁽⁵⁶³⁾. Boullay ⁽⁵⁷⁷⁾ a donné un nombre très différent, 6,25. Il se dissocie un peu au-dessous de 500° ^(578 et 579). Avec le chlore, il fournit du trichlorure et de l'oxygène (Weber) ^(579 a).

Le soufre réduit l'anhydride antimonique : si la quantité de soufre est insuffisante, on obtient de l'anhydride antimonieux et de l'anhydride sulfureux ; avec un excès de soufre la réaction est la suivante :



Le charbon le réduit. L'acide iodhydrique le décompose partiellement avec mise en liberté d'iode (Bunsen) ⁽⁵⁸¹⁾. Cette réaction a reçu quelques applications en analyse ^(582 à 586).

Chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, l'anhydride antimonique fournit l'oxysulfure $\text{Sb}^4\text{S}^5\text{O}$ (Schumann) ⁽⁵³⁰⁾. Le trichlorure de phosphore réagit sur ce composé selon l'équation : $\text{Sb}^2\text{O}^5 + 2\text{PCl}^5 = 2\text{SbCl}^5 + \text{P}^2\text{O}^5$ (Michaëlis) ⁽⁵¹⁰⁾. Le chlorure de soufre fournit de l'anhydride sulfureux et du trichlorure d'antimoine : $6\text{S}^2\text{Cl}^2 + 2\text{Sb}^2\text{O}^5 = 4\text{SbCl}^5 + 5\text{SO}^2 + 7\text{S}$ (Prinz) ⁽⁵⁴²⁾. Le tétrachlorure de silicium donne à 260-270° en tube scellé du trichlorure d'antimoine et de la silice, et du chlore libre (Rauter) ⁽⁵⁴¹⁾. Le sulfure de carbone le réduit (Müller) ⁽⁵⁸⁷⁾. Parmi les composés minéraux dont l'action a été étudiée, nous mentionnerons les halogénés alcalins [Schülze ⁽⁵⁸⁸⁾, Schönbein ⁽⁵⁸⁹⁾], les sulfures de cuivre, d'argent et de plomb (Rammelsberg) ⁽⁵⁸⁰⁾, le chlorure d'étain [Schiff ⁽⁵⁹⁰⁾, Mengin ⁽⁵⁹¹⁾], les acides molybdique et tungstique (Gibbs) ⁽⁵⁹²⁾.

L'anhydride antimonique, fondu avec un hydrate ou un carbonate alcalin, donne des antimoniates. Dans les solutions alcalines, il ne se dissout que très peu, même après une longue digestion. Il est insoluble dans l'ammoniaque. Le sulhydrate d'ammoniaque le dissout lentement. L'acide azotique ne l'attaque point. L'acide sulfurique, concentré ou étendu, ne le dissout que fort peu, tandis que l'acide chlorhydrique réagit assez rapidement à chaud.

Hydrates antimoniques. — Ces hydrates ne se forment pas directement. Berzélius ⁽⁵⁰⁶⁾, en traitant par l'eau le produit résultant de l'action d'une eau régale fortement nitrique sur l'antimoine, avait obtenu un hydrate répondant à la formule SbO^5II . Plus tard, Fremy ⁽⁵⁹³⁾, en faisant bouillir l'antimoniate de potasse avec de l'acide nitrique, obtint un produit qui, séché à l'air, répondait à la formule $\text{Sb}^2\text{O}^5\text{II}^6$. Geuther ⁽⁵⁷⁸⁾ assigna ensuite à ce composé la formule SbO^6II^3 . Ce corps présente cette com-

An. Ch. Ph. (2)-43-266-1850. — ⁽⁵⁷⁸⁾ GEUTHER. J. prakt. Chem. (2)-4-458-1871. — ⁽⁵⁷⁹⁾ DAU-
DRAWA. An. Chem. Pharm. Lieb. 186-118-1877. — ^(579 a) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 112-
625-1861. — ⁽⁵⁸⁰⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 52-241-1841. — ⁽⁵⁸¹⁾ BUNSEN. An. Chem.
Pharm. Lieb. 106-1-1858. — ⁽⁵⁸²⁾ KLEIN. Ar. Pharm. (3)-27-922-1889. — ⁽⁵⁸³⁾ WELLER.
An. Chem. Pharm. Lieb. 213-364-1882. — ⁽⁵⁸⁴⁾ HERRON. Chem. N. 45-101-1882. —
⁽⁵⁸⁵⁾ GOOCH et GRÜNER. Z. anal. Chem. 32-471-1893. — ⁽⁵⁸⁶⁾ ROMMER. Ber. Chem. Gesell.
34-1565-1901; B. Soc. Ch. (5)-26-1057-1901. — ⁽⁵⁸⁷⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 127-
404-1866; B. Soc. Ch. (1)-6-446-1866. — ⁽⁵⁸⁸⁾ SCHÜLZE. J. prakt. Chem. (2)-21-437-1880.
— ⁽⁵⁸⁹⁾ SCHÖNBEIN. An. Ph. Chem. Pogg. 78-513-1849. — ⁽⁵⁹⁰⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm.
Lieb. 120-55-1861. — ⁽⁵⁹¹⁾ MENGIN. C. R. 119-224-1894. — ⁽⁵⁹²⁾ GIBBS. Chem. N. 48-
155-1883. — ⁽⁵⁹³⁾ FREMY. An. Ph. Ch. (3)-23-385-1848. — ⁽⁵⁹⁴⁾ SENDERENS. B. Soc. Ch.

[P. LEBEAU.]

position après 6 mois de dessiccation à l'air. A 175° il perd de l'eau et la composition correspond à $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}$. A 275° la déshydratation est complète. Cette étude des hydrates antimoniques a été reprise récemment par Senderens⁽⁵⁹⁴⁾, puis par Delacroix⁽⁵⁹⁵⁾.

Le premier de ces auteurs est arrivé aux conclusions suivantes :

En précipitant par l'eau le liquide rouge provenant de l'action de l'acide azotique sur le trichlorure d'antimoine, on obtient :

1° Un acide antimonique de formule $\text{Sb}^2\text{O}^3n\text{H}^2\text{O}$, soluble dans l'eau ;

2° Un hydrate $\text{Sb}^2\text{O}^36\text{H}^2\text{O}$ qui provient de la dessiccation à l'air libre de l'acide précédent ;

3° L'hydrate $\text{Sb}^2\text{O}^33\text{H}^2\text{O}$ qui résulte de la dessiccation de ce dernier en présence de l'acide sulfurique ;

4° Enfin l'hydrate $\text{Sb}^2\text{O}^35\text{H}^2\text{O}$ devient $\text{Sb}^2\text{O}^32\text{H}^2\text{O}$ au voisinage de 200°, $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$ vers 300°, Sb^2O^3 à 400°, lequel se transforme finalement en Sb^2O^4 au rouge sombre.

A l'hydrate $\text{Sb}^2\text{O}^36\text{H}^2\text{O}$ se rattachent un grand nombre d'antimoniates préparés par le même auteur : $\text{Sb}^2\text{O}^3M5\text{H}^2\text{O}$. D'autres antimoniates ont une teneur en eau plus élevée et se rapprocheraient des hydrates $\text{Sb}^2\text{O}^3n\text{H}^2\text{O}$ où n est plus grand que 6. Tous, après dessiccation sur l'acide sulfurique, se ramènent à la formule $\text{Sb}^2\text{O}^3M.2\text{H}^2\text{O}$ qui correspond à l'hydrate antimonique $\text{Sb}^2\text{O}^33\text{H}^2\text{O}$ cité plus haut.

Delacroix a, de son côté, démontré qu'il existe deux acides antimoniques solubles, l'un ayant pour formule $\text{Sb}^2\text{O}^34\text{H}^2\text{O}$ qu'il désigne sous le nom d'acide tétra-antimonique, l'autre ayant pour formule $\text{Sb}^2\text{O}^35\text{H}^2\text{O}$ qu'il appelle acide triantimonique. Le premier s'obtient cristallisé en congelant une solution de l'acide. Les cristaux forment des paillettes très minces agissant sur la lumière polarisée. Le second s'obtient par l'évaporation de la solution au bain-marie. Il est également cristallisé. A ces acides correspondent les tétra et triantimoniates.

Oxyfluorure d'antimoine. — Par l'action de l'humidité sur le trifluorure d'antimoine, Flückiger⁽⁵⁹⁶⁾ a observé la formation d'une combinaison ternaire dont la composition correspondait à la formule brute $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{F}^{10}$.

Oxychlorures d'antimoine. — Suivant que l'on traite le trichlorure d'antimoine, en solutions acides plus ou moins concentrées par des quantités variables d'eau froide ou d'eau bouillante, on peut produire toute une série de corps dans lesquels la présence du chlore est constante, mais dont la composition totale est essentiellement variable. Les composés suivants ont été signalés :

SbOCl .

$\text{Sb}^3\text{OCl}^{22}$ ou $\text{SOCl} + 7\text{SbCl}^3$ [Schneider⁽⁵⁹⁷⁾, Sabanejew⁽⁵⁹⁸⁾].

$\text{Sb}^4\text{O}^5\text{Cl}^3$ ou $2\text{SbOCl} + \text{Sb}^2\text{O}^5$, ou poudre d'Algaroth.

(5)-21-47-1899. — (598) DELACROIX, J. Pharm. Ch. (6)-6-357 et 553-1897; B. Soc. Ch. (5)-21-1049-1899; 25-288-1901. — (596) FLÜCKIGER, An. Ph. Chem. Pogg. 87-254-1852. — (597) SCHNEIDER, An. Ph. Chem. Pogg. 108-407-1859. — (598) SABANEJEW, Z. Chem. (2)-7-

SbOCl^5 .

$\text{Sb}^5\text{O}^1\text{Cl}^{15}$ ou $\text{SbOCl}^5 2\text{SbCl}^5$ (Williams) ⁽⁵⁰⁰⁾.

$\text{Sb}^5\text{O}^4\text{Cl}^7$ ou $2\text{SbOCl}^5 + \text{SbO}^2\text{Cl}$ (Williams) ⁽⁵⁰⁰⁾.

$\text{Sb}^6\text{O}^{11}\text{Cl}^3$ [Cooke ⁽⁶⁰⁰⁾, Sabanejew ⁽⁵⁰⁸⁾, Frenzel ⁽⁶⁰¹⁾].

$10\text{Sb}^4\text{O}^5\text{Cl}^3\text{SbCl}^5$ (Williams) ⁽⁵⁰⁹⁾.

Parmi ces composés les mieux étudiés sont les oxychlorures SbOCl , $\text{Sb}^4\text{O}^5\text{Cl}^3$ et SbOCl^5 . Nous les décrirons rapidement.

— SbOCl . — On l'obtient en décomposant en tubes scellés le trichlorure d'antimoine par l'alcool à 160° (Schäffer) ⁽⁶⁰²⁾ et aussi par l'action de l'eau sur le trichlorure d'antimoine à froid et dans des conditions de dilution déterminées ^(508 et 605).

Ce composé est blanc amorphe ou en petits cristaux rhomboédriques [Sabanejew ⁽⁵⁰⁸⁾, Cooke ⁽⁶⁰⁰⁾]. Il est insoluble dans l'éther et l'alcool, mais se dissout dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Chaleur de formation :

$\text{Sb}_{\text{sol}} + \text{O}_{\text{gaz}} + \text{Cl}_{\text{gaz}} = \text{SbOCl}_{\text{sol}} + 89\,700^{\text{cal}}$ (Güntz) ⁽⁶⁰⁴⁾.

— $\text{Sb}^4\text{O}^5\text{Cl}^3$. — Ce composé, qui est la *poudre d'algaroth*, se prépare en traitant le trichlorure d'antimoine par l'eau froide en ayant soin d'utiliser toujours plus de 5 parties d'eau pour une partie de chlorure, ou encore en traitant une partie de chlorure d'antimoine par 5 parties d'eau bouillante. Les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir un composé cristallisé ont été décrites par divers auteurs ^(508, 605, 600, 599-605 à 600).

Cet oxychlorure est une poudre blanche parfois nettement cristallisée en prismes du système monoclinique. La forme cristalline diffère avec la préparation suivie; il est parfois tabulaire [Cooke ⁽⁶⁰⁰⁾, Rammelsberg], $D = 5,014$. Ce composé peut être fondu sans se décomposer. Il ne s'altère que vers 320° . L'eau froide est sans action, mais l'eau chaude lui enlève peu à peu du chlore [Duflos ⁽⁶¹¹⁾, Henry ⁽⁶¹²⁾]. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans les solutions d'acide tartrique. L'acide oxalique le décompose (Behrens).

— SbOCl^5 . — Ce composé résulte de l'action de l'eau sur le pentachlorure d'antimoine (Daubrawa). Produit de couleur jaune, cristallin, très déliquescent, soluble dans l'alcool. Sous l'action de la chaleur, il fond et se décompose en donnant vraisemblablement SbOCl et Cl^2 .

Oxybromures d'antimoine. — On ne connaît que l'oxybromure SbOBr (Cooke) ⁽⁶⁰⁰⁾ et le composé correspondant à la poudre d'Algaroth $\text{Sb}^4\text{O}^5\text{Br}^3$ [Cooke ⁽⁶⁰⁰⁾, Serullas ⁽⁴⁷⁵⁾, Mac-Ivor ⁽⁴⁷⁸⁾].

204-1871. — ⁽⁵⁰⁰⁾ WILLIAMS. Chem. N. 24-224-1871. — ⁽⁶⁰⁰⁾ COOKE. Proc. Am. Ac. 13-65 et 105-1877. — ⁽⁶⁰¹⁾ FRENZEL. Jahresb. 1286-1877. — ⁽⁶⁰²⁾ SCHÄFFER. An. Chem. Pharm. Lieb. 152-314-1869. — ⁽⁶⁰³⁾ PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (3)-20-283-1847. — ⁽⁶⁰⁴⁾ GÜNTZ. An. Ch. Ph. (6)-3-56-1884. — ⁽⁶⁰⁵⁾ MALAGUTTI. An. Ch. Ph. (2)-59-220-1835. — ⁽⁶⁰⁶⁾ JONSTON. J. prakt. Chem. (1)-6-55-1835. — ⁽⁶⁰⁷⁾ MAC IVOR. Chem. N. 32-229-1875. — ⁽⁶⁰⁸⁾ MERTZ et WEITH. Ber. Chem. Gesell. 210-1880. — ⁽⁶⁰⁹⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 108-411-1859. — ⁽⁶¹¹⁾ DUFLOS. J. Chem. Ph. Schweig. 67-268-1835. — ⁽⁶¹²⁾ HENRY. J. Pharm. Ch. (2)-12-79-1826. — ⁽⁶¹³⁾ BEHRENS. Z. anal. Chem. 30-163-1891. — ⁽⁶¹⁴⁾ DAUBRAWA. An. Chem. Pharm.

Oxyiodures d'antimoine. — Les oxyiodures connus sont de formules analogues : $SbOI$ et $Sb^4O^5I^1$. Leurs propriétés et leurs modes de formation sont comparables à ceux des oxychlorures [Cooke ⁽⁶⁰⁰⁾, Mac Ivor ⁽⁴⁷⁸⁾, Serullas ⁽⁴⁷⁸⁾, Böttger et Brandes ⁽⁶¹⁵⁾, Preuss ⁽⁶¹⁶⁾].

Combinaisons de l'antimoine et du soufre. — Il existe deux sulfures d'antimoine Sb^2S^5 et Sb^2S^3 correspondant aux anhydrides antimonieux et antimoniques. En outre, un composé Sb^2S^4 , comparable à l'oxyde Sb^2O^4 , a été également signalé par divers auteurs. Les deux premiers ont nettement un caractère acide et fournissent deux séries de sulfosels, les sulfoantimonites et les sulfoantimoniates.

TRISULFURE D'ANTIMOINE $Sb^2S^3 = 556,18$ (Sb : 71,40; S : 28,60)

Ce trisulfure d'antimoine correspond au minéral désigné sous le nom de *stibine*. Nous avons indiqué à propos de l'état naturel de l'antimoine quels étaient ses caractères et ses principaux gisements et, plus loin, nous avons montré comment ce sulfure naturel était purifié en vue de la fabrication de l'antimoine.

Dans le laboratoire, on a pu l'obtenir sous des formes différentes, présentant quelques particularités dans leurs modes de formation et leurs propriétés. Nous les décrirons successivement.

Trisulfure d'antimoine cristallisé. — Préparation. — Le trisulfure d'antimoine étant relativement fusible, on peut le faire cristalliser par voie de fusion. On fond les deux éléments dans les proportions déterminées. Spring ^(141 b) l'a préparé par compression. Ce composé peut être obtenu cristallisé dans un grand nombre de réactions :

1° Réduction, par le soufre en excès, de l'oxyde d'antimoine (Jannash et Remmler) ⁽⁶¹⁷⁾ ou d'un antimoniate (Unger) ⁽⁶¹⁸⁾.

2° Action de l'hydrogène sulfuré sur la vapeur de trichlorure (Durocher) ⁽⁶¹⁹⁾ (Arctowsky) ⁽⁶²⁰⁾ ou tout autre composé de l'antimoine (Carnot) ^(620 a).

3° Action d'une solution aqueuse d'anhydride sulfureux sur l'antimoine en tubes scellés (Geitner) ^(141 a).

4° Réaction du chlorure de sulfuryle sur l'antimoine (Heumann et Köchlin) ⁽¹⁸⁴⁾.

5° Réduction de l'oxyde d'antimoine par le sulfocyanure de potassium à haute température (Warren) ⁽⁶²¹⁾. En chauffant en tube scellé de 250° à 250° de l'émétique avec une solution aqueuse de sulfocyanure d'ammonium, Weinschenk ⁽⁶²²⁾ a également obtenu du sulfure d'antimoine cristallisé.

Lieb. 184-118-1877. — ⁽⁶¹⁵⁾ BÖTTGER et BRANDES. Ar. der Pharm. (2)-17-285-1830. — ⁽⁶¹⁶⁾ PREUSS. Pharm. Centr. Bl. 511-1839. — ⁽⁶¹⁷⁾ JANNASH et REMMLER. Ber. Chem. Gesell. 1425-1893. — ⁽⁶¹⁸⁾ UNGER. Ar. Pharm. (2)-147-195-1871. — ⁽⁶¹⁹⁾ DUROCHER. C. R. 32-825-1851. — ⁽⁶²⁰⁾ ARCTOWSKY. Z. anorg. Chem. 8-220-1895. — ^(620 a) CARNOT. C. R. 89-160-1879. — ⁽⁶²¹⁾ WARREN. Chem. N. 66-287-1892. — ⁽⁶²²⁾ WEINSCHENK. Z. Kryst. 17-499-1890. — ⁽⁶²³⁾ ROSE. Anal. Quant.,

6° Décomposition du pentasulfure d'antimoine au moyen de la chaleur. Le pentasulfure est chauffé à 200°-250° dans un courant d'anhydride carbonique [Rose⁽⁶²⁵⁾, Paul⁽⁶²⁴⁾] ou encore, dans des réactions réductrices par voie humide^(625 à 627).

7° Cristallisation du sulfure amorphe sous l'action de la chaleur, dans un courant de gaz inerte ou d'hydrogène sulfuré^(628, 629 et 630 a) ou par fusion [Mourlot⁽⁶³⁰⁾, Mitchell^(630 a)] ou bien encore par l'action de la vapeur d'eau en tube scellé à 200° [Schumann⁽⁶³¹⁾, De Sénarmont⁽⁶²⁷⁾] ou par contact prolongé avec des acides étendus [Rose⁽⁶²⁵⁾, Lange⁽⁶³²⁾, Ditte⁽⁶³³⁾].

Propriétés physiques. — Le sulfure d'antimoine est rhombique. Son étude cristallographique a été faite par divers auteurs^(634 à 638 a). Dureté 2 à 2,5.

La densité varie dans d'assez grandes limites suivant l'origine du sulfure.

D = 4,605 (Neumann) ⁽⁶⁴⁰⁾	}	Sulfure naturel.
4,624 (Schröder) ⁽⁶⁴¹⁾		
D ₁₆ = 4,89 (Ditte) ⁽⁶³³⁾	}	Sulfure préparé par fusion des éléments.
4,614 à 4,641 (Rose) ⁽⁶²⁵⁾		
D = 4,752 (Karsten) ⁽⁶³⁹⁾	}	Sulfure préparé par fusion du sulfure amorphe.
D ₁₆ = 4,756 à 4,806 (Rose) ⁽⁶²⁸⁾		
D ₂₇ = 4,29 (Cooke) ⁽⁶²⁹⁾		
D ₁₆ = 4,640 (Rose) ⁽⁶²⁸⁾		
D = 5,01 (Ditte) ⁽⁶³³⁾		Transformation du sulfure amorphe par les acides étendus.
D = 4,57 (Rose) ⁽⁶²⁸⁾		Réduction du pentasulfure.

Le sulfure d'antimoine fond sans décomposition. Il est conducteur de l'électricité.

Chaleur spécifique : 0,0907 (Neumann)⁽⁶⁴²⁾ ; 0,0840 (Regnault)⁽⁶⁴⁵⁾.

La composition du sulfure d'antimoine cristallisé a été établie par divers auteurs au moyen d'analyses d'échantillons naturels et artificiels^(644 à 648 et 625 et 629 à 632). Le sulfure d'antimoine fondu n'est pas nuisible à l'antimoine fondu (Pelabon)^(652 a).

Trisulfure d'antimoine amorphe. — Le trisulfure d'antimoine amorphe présente, suivant les modes de préparations utilisés, des

6° édit. 2-295. — ⁽⁶²⁴⁾ PAUL. Z. anal. Chem. 31-559-1892. — ⁽⁶²⁵⁾ BRAUNER. J. Chem. Soc. 67-527-1895. — ⁽⁶²⁶⁾ BOSECK. J. Chem. Soc. 67-524-1895. — ⁽⁶²⁷⁾ DE SÉNARMONT. An. Ch. Ph. (3)-32-129-1851. — ⁽⁶²⁸⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 89-131-1853. — ⁽⁶²⁹⁾ COOKE. Proc. Am. Ac. 12-127-1877. — ⁽⁶³⁰⁾ MOURLOT. C. R. 123-54-1896. — ^(630 a) MITCHELL. Chem. N. 97-291-1895. — ⁽⁶³¹⁾ SCHUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 249-359-1888. — ^(631 a) THOMSON. An. Ph. Ch. (1)-93-158-1815. — ⁽⁶³²⁾ LANGE. Ber. Chem. Gesell. 2-516-1885. — ^(632 a) PELABON. C. R. 138-277-1904. — ⁽⁶³³⁾ DITTE. C. R. 102-212-1886. — ⁽⁶³⁴⁾ DANA. Z. Kryst. 9-29-1884. — ⁽⁶³⁵⁾ KRENNER. Ber. Akad. Wien. 51-456-1865 ; Z. Kryst. 10-90-1885. — ^(635 a) FARADAY. An. Ch. Ph. (2)-16-429-1821. — ⁽⁶³⁶⁾ SELIGMANN. Z. Kryst. 6-102-1882 ; Jahrb. Min. 1-155-1880. — ⁽⁶³⁷⁾ HINTZE. Z. Kryst. 6-410-1882. — ⁽⁶³⁸⁾ DANA. Syst. of mincr. 38-1892. — ^(638 a) RINNE. Z. Geol. Gesell. 42-62-1890. — ⁽⁶³⁹⁾ KARSTEN. J. Chem. Ph. Schweig. 65-595-1852. — ⁽⁶⁴⁰⁾ NEUMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 23-1-1851. — ⁽⁶⁴¹⁾ SCHRÖDER. Jahrbsh. 54-1879. — ⁽⁶⁴²⁾ NEUMANN. Jahrbsh. 50-1864. — ⁽⁶⁴³⁾ REGNAULT. An. Ph. Chem. Pogg. 53-75-1841. — ⁽⁶⁴⁴⁾ REICHARDE. Ar. Pharm. (2)-91-145-1857. — ⁽⁶⁴⁵⁾ WITTING. Jahrbsh. 844-1852. — ⁽⁶⁴⁶⁾ MUIR. Ph. Mag. (4)-42-256-1871. — ⁽⁶⁴⁷⁾ WAITE. Jahrbsh. Techn. 123-1881. — ⁽⁶⁴⁸⁾ V. J. LOCZKA. Chem. Centr. Bl. 1-986-1891. — ⁽⁶⁴⁹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg.

aspects différents. Il peut être d'un noir plus ou moins foncé ou de couleur rouge. Ditte⁽⁶⁵⁵⁾ n'a pu obtenir de variété rouge exempte d'eau. On doit donc considérer les variétés noires comme du sulfure anhydre et les variétés rouges comme du sulfure hydraté. D'après ce même auteur, la teneur en eau correspondrait sensiblement à la formule $Sb^2S^2 \cdot 2H^2O$. Cependant Rose⁽⁶⁴⁹⁾, puis Fuchs⁽⁶⁵⁰⁾ ont indiqué une variété rouge qui prendrait naissance dans le refroidissement brusque du sulfure fondu, de densité 4,15. Ditte⁽⁶⁵³⁾ n'avait pu reproduire cette variété et avait seulement constaté une diminution dans la densité du sulfure qui était de 4,494 à 4,593 peu de temps après la trempe et qui descendait à 4,217 à 4,305 après 18 mois. Récemment Guinchant et Chrétien⁽⁶⁵¹⁾ ont obtenu, en refroidissant brusquement les vapeurs de trisulfure, un sulfure lilas qu'ils considèrent comme identique aux sulfures de Rose et Fuchs.

A côté du sulfure rouge amorphe obtenu par voie humide, il paraît donc bien exister une variété rouge anhydre produite par voie sèche dans le refroidissement brusque du sulfure noir. A 100° le sulfure rouge précipité se transforme en sulfure noir (Ditte)⁽⁶⁵³⁾.

SULFURE AMORPHE ROUGE PAR VOIE SÈCHE. — Ce sulfure, signalé par Rose, puis par Fuchs, peut être obtenu d'après Guinchant et Chrétien de la façon suivante : une nacelle pleine de sulfure d'antimoine de synthèse est chauffée dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'azote. Dans le voisinage de la nacelle, le tube de porcelaine renferme un réfrigérant parcouru par un courant d'eau et sur lequel se dépose le sulfure. On chauffe la nacelle vers 850°. Le produit renferme un peu de soufre que l'on élimine par des lavages au sulfure de carbone. Le sulfure, examiné au microscope, est formé de petits globules transparents d'un rouge grenat. $D_0 = 4,278$.

SULFURE ROUGE PRÉCIPITÉ. — On obtient du sulfure d'antimoine d'un rouge orange par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions des sels d'antimoine ou d'émétique⁽⁶⁵²⁻⁶⁵⁵⁾.

L'hyposulfite de sodium donne, à chaud, avec les solutions d'antimoine, un sulfure impur ou mélangé d'oxysulfure, d'une belle teinte rouge, susceptible d'être utilisé comme matière colorante minérale et dont la préparation a fait l'objet d'un très grand nombre de recherches. Nous ne pouvons résumer ici tous les mémoires publiés sur ce sujet, nous nous bornerons à donner les indications bibliographiques des principaux d'entre eux^(655 à 665). L'application de cette réaction à l'analyse a été étudiée par divers auteurs^(666 à 670 et 665).

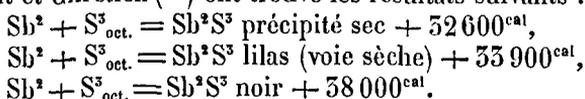
89-122-1853; J. Pharm. Ch. (5)-25-250-1854. — ⁽⁶⁵⁰⁾ FUCHS. An. Ph. Chem. Pogg. 31-578-1854. — ⁽⁶⁵¹⁾ GUINCHANT et CHRÉTIEN. C. R. 139-51-1904. — ⁽⁶⁵²⁾ SCHMIDT. Mag. Pharm. 13-56. — ⁽⁶⁵³⁾ SCHAFFLER. Chem. N. 22-190-1870. — ⁽⁶⁵⁴⁾ HILLY. An. Chem. Pharm. Lieb. 43-150-1842. — ⁽⁶⁵⁵⁾ STROHL. J. Pharm. Ch. (3)-16-11-1849. — ^(656 a) PETTENKOFER et UNGER. Polyt. J. Dingler 113-215-1849. — ⁽⁶⁵⁷⁾ MATHIEU-PLESSY. B. Soc. Ind. Mülhouse 130-1855. — ^(657 a) RIECKHER. N. Jahrb. Pharm. 6-260-1856. — ⁽⁶⁵⁸⁾ BÖTTGER. B. Soc. Ch. (1) A. 104-59-1858. — ⁽⁶⁵⁹⁾ KOPP. B. Soc. Ch. (1) A. 256-1858-59. — ⁽⁶⁶⁰⁾ WAGNER. Jahresb. Techn.

Propriétés physiques. — Le sulfure d'antimoine amorphe n'est pas toujours doué des mêmes propriétés, ainsi que nous l'avons déjà indiqué plus haut. Sa couleur varie du rouge orangé au noir. Sa composition n'est pas toujours rigoureusement établie et nous avons vu qu'il pouvait contenir parfois assez d'eau pour correspondre à un véritable hydrate (Ditte)⁽⁶⁵³⁾. Wittstein⁽⁶⁷¹⁾ a trouvé dans un sulfure séché par un courant d'air sec 1,53 pour 100 d'eau. Pour Rose^(671 a), Fresenius⁽⁶⁷²⁾, Dexter⁽⁶⁷³⁾, il retient encore une petite quantité d'eau lorsqu'on le sèche à 100° ou sur l'acide sulfurique. Nilson⁽⁶⁷⁴⁾ et Cooke⁽⁶²⁹⁾ admettent qu'il est parfaitement sec à 100°. A ces divergences de la nature chimique, correspondent de semblables divergences dans les propriétés physiques. La densité présente les variations suivantes :

D	= 4,15	Sulfure de Fuchs.
D ₁₆₀	= 4,421	Sulfure sec (Rose) ^(671 a) .
D ₂₃₀	= 4,223	Sulfure séché à 180° (Cooke) ⁽⁶²⁹⁾ .
D ₀	= 4,278	Sulfure par voie sèche (Guinchant, Chrétien) ⁽⁶⁵¹⁾ .
D ₀	= 4,120	Sulfure précipité rouge — —

La chaleur de transformation du sulfure rouge en sulfure noir serait très faible d'après les expériences de Berthelot⁽⁶⁷⁵⁾; on a, en effet, pour les deux formations : $Sb^2 + S^5_{oct.} = Sb^2S^3$ orangé et $Sb^2 + S^5_{oct.} = Sb^2S^3$ noir, cristallise sensiblement la même valeur, soit 54 400^{cal}.

Guinchant et Chrétien⁽⁶⁵¹⁾ ont trouvé les résultats suivants :



Berthelot⁽⁶⁷⁶⁾ explique les divergences entre ses résultats et ceux de ces auteurs par l'influence notable de la dilution sur les réactions observées.

Propriétés chimiques. — Le trisulfure d'antimoine peut être complètement dissocié à haute température. Mourlot⁽⁶⁷⁷⁾ a pu obtenir, à la température du four électrique Moissan, de l'antimoine exempt de soufre. Selon Guinchant et Chrétien⁽⁶⁵¹⁾, cette dissociation serait déjà très sensible à 600°.

L'hydrogène réduit le trisulfure d'antimoine (Berthier, Schneider, Rose). Les équilibres chimiques, qui résultent de l'action de l'hydrogène sur le sulfure d'antimoine seul ou en présence de sulfure d'arsenic, ont été étudiés par Pelabon⁽⁶⁷⁸⁾.

255-1858; 551-1862. — ⁽⁶⁶¹⁾ AKERMANN. J. prakt. Chem. **86**-57-1862. — ⁽⁶⁶²⁾ TÉCLU. Polyt. J. Dingler **236**-556-1880. — ⁽⁶⁶³⁾ CARNOT. C. R. **103**-258-1888. — ⁽⁶⁶⁴⁾ BAUDIGNY. C. R. **119**-687-1894. — ⁽⁶⁶⁵⁾ LONG. J. Am. Chem. Soc. **18**-542-1896. — ⁽⁶⁶⁶⁾ VOLT. An. Chem. Pharm. Lieb. **96**-240-1855. — ⁽⁶⁶⁷⁾ LENSSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **114**-118-1860. — ⁽⁶⁶⁸⁾ LOSSER. Inaug. Dissert. Berlin, 1880. — ⁽⁶⁶⁹⁾ ORLOWSKI. Z. anal. Chem. **22**-558-1885. — ⁽⁶⁷⁰⁾ VORTMANN. Monatsh. Chem. **421**-1886. — ⁽⁶⁷¹⁾ WITTSTEIN. Z. anal. Chem. **9**-264-1870. — ^(671 a) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **89**-157-1855. — ⁽⁶⁷²⁾ FRESENIUS. An. Quant., 6^e édit. **2**-812. — ⁽⁶⁷³⁾ DEXTER. Am. J. Sc. (2) **45**-78. — ⁽⁶⁷⁴⁾ NILSON. Z. anal. Chem. **16**-418-1877. — ⁽⁶⁷⁵⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6) **10**-155-1887. — ⁽⁶⁷⁶⁾ BERTHELOT. C. R. **139**-97-1904. — ⁽⁶⁷⁷⁾ MOURLOT. C. R. **123**-54-1896. — ⁽⁶⁷⁸⁾ PELABON. An. Ch. Ph. (7) **25**-419-1902; C. R. **130**-911-1900; C. R. **136**-

Le fluor décompose le trisulfure d'antimoine à froid avec production d'une flamme bleue et de fluorure d'antimoine (II. Moissan) ⁽⁶⁷⁹⁾.

Le chlore ne réagit pas à froid sur le sulfure cristallisé; à chaud, il fournit du trichlorure d'antimoine et du chlorure de soufre (II. Rose).

Le brome l'attaque aussi à chaud (Jannash et Remmler) ⁽⁶⁸⁰⁾. Avec l'iode, il se forme un iodosulfure et du triiodure d'antimoine (Schneider) ⁽⁶⁸¹⁾. En présence de l'eau, ces métalloïdes oxydent le sulfure [Bartley ⁽⁶⁸²⁾, Bolton ⁽⁶⁸³⁾].

L'air ou l'oxygène oxyde facilement ce sulfure à chaud. Büchner ⁽⁶⁸⁴⁾ admet que le sulfure très finement pulvérisé fixe l'oxygène déjà à la température ordinaire. Cette oxydation lente interviendrait dans la production naturelle de la valentinite et autres minéraux oxydés d'antimoine ^(685 à 687).

L'ozone donne du sulfate d'antimoine (Mailfert) ⁽⁶⁸⁸⁾.

Beaucoup de métaux sont susceptibles de réduire le sulfure d'antimoine. Tels sont les métaux alcalins, le zinc, le cuivre, le fer. Nous avons vu ce dernier utilisé à la production industrielle de l'antimoine.

Le sulfure d'antimoine est attaqué par le gaz chlorhydrique avec formation d'hydrogène sulfuré et de trichlorure d'antimoine ⁽⁶⁸⁹⁻⁶⁹⁰⁾. Avec la solution, on observe la dissolution du sulfure dans les solutions concentrées ^(691 à 702), alors que, dans les solutions chlorhydriques étendues, l'hydrogène sulfuré produit un précipité de sulfure. Les équilibres, résultant de ces deux réactions inverses, ont été très étudiés par Berthelot ⁽⁶⁷⁵⁾ et par Ditte ⁽⁶³³⁾.

L'eau, maintenue à l'ébullition en présence de sulfure d'antimoine, l'oxyde lentement ^(691 et 703 à 705). Selon De Clermont et Frommel ⁽⁷⁰⁶⁾, il se produit déjà de l'hydrogène sulfuré à 89°. Si le sulfure est très divisé, l'oxydation peut se produire à la température ordinaire ^(700 et 707). Avec la vapeur d'eau, l'oxydation se produit rapidement (Regnault) ⁽⁷⁰⁸⁾. Le sulfure précipité, complètement lavé, fournit une solution colloïdale. Le sulfure colloïdal a été étudié surtout par Schulze ^(708 a), par Pichon ^(703 b) et

- 454 et 812-1905. — ⁽⁶⁷⁹⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-**24**-262-1891. — ⁽⁶⁸⁰⁾ JANNASH et REMMLER. Ber. Chem. Gesell. **14**22-1893. — ⁽⁶⁸¹⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-470-1856; **109**-610-1860; **110**-150-1860. — ⁽⁶⁸²⁾ BARTLEY. Am. Chem. J. **5**-456; Jahresb. **9**40-1875. — ⁽⁶⁸³⁾ BOLTON. Chem. N. **38**-168-1878. — ⁽⁶⁸⁴⁾ BÜCHNER. Repert. **13**-202-1822. — ⁽⁶⁸⁵⁾ HEIDENGER. An. Ph. Chem. Pogg. **11**-178-1827. — ⁽⁶⁸⁶⁾ EARLE. Z. Kryst. **24**-586-1895. — ⁽⁶⁸⁷⁾ LASPEYRES. Z. Kryst. **9**-186-1884. — ⁽⁶⁸⁸⁾ ABBÉ MAILFERT. C. R. **94**-1186-1882. — ⁽⁶⁸⁹⁾ TOKEY. J. Chem. Soc. **15**-462-1862. — ⁽⁶⁹⁰⁾ DE KONINCK et LECREMIER. Z. anal. Chem. **27**-462-1888. — ⁽⁶⁹¹⁾ WARREN. Chem. N. **65**-232-1892. — ⁽⁶⁹²⁾ ROSE. An. Chem., 6^e édit. **21** et **425**. — ⁽⁶⁹³⁾ FIELD. Chem. N. **3**-114-1861. — ⁽⁶⁹⁴⁾ LESSER. Inaug. Dissert. Berlin, 1886. — ⁽⁶⁹⁵⁾ STRAUMEYER. Z. anal. Chem. **9**-264-1870. — ⁽⁶⁹⁶⁾ KÜHLER. Z. anal. Chem. **29**-192-1890. — ⁽⁶⁹⁷⁾ NEHER. Z. anal. Chem. **32**-50-1895. — ⁽⁶⁹⁸⁾ LORITON. J. Pharm. Ch. (5)-**17**-361-1688. — ⁽⁶⁹⁹⁾ SCHLEIER. Inaug. Dissert. Erlanger, 1892. — ⁽⁷⁰⁰⁾ LANG. Ber. Chem. Gesell. **27**14-1885. — ⁽⁷⁰¹⁾ OSTWALD. Grundle. An. Chem. **154**-1894. — ⁽⁷⁰²⁾ KELLEY et SMITH. J. Am. Chem. Soc. **18**-1096-1897. — ^(703 a) GEIGER et HESSE. An. Chem. Pharm. Lieb. **7**-19-1853. — ^(703 b) ROUSSEAU. C. R. **17**-1175-1845. — ⁽⁷⁰⁴⁾ ELSNERS. Chem. Zeit. **12**-355-1888. — ⁽⁷⁰⁵⁾ VOGEL. J. Pharm. Ch. (2)-**8**-148-1822. — ⁽⁷⁰⁶⁾ DE CLERMONT et FROMMEL. An. Ch. Ph. (5)-**18**-198-1879. — ⁽⁷⁰⁷⁾ DÖLTER. Monatsh. Chem. **11**-149-1890. — ^(708 a) REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-**62**-385-1856. — ^(708 b) SCHULZE. J. prakt. Chem. **27**-320-1883; B. Soc. Ch. (2)-**41**-627-1884. — ^(708 c) PICHON. J. Chem. Soc. **64**-157-1892. — ⁽⁷⁰⁹⁾ HARDY. Z. Ph. Chem. **33**-385-1900; B. Soc. Ch. (5)-**26**-859-1901. — ⁽⁷⁰⁹⁾ THIENARD. Traité de chimie.

Hardy (^{708 c}). L'eau oxygénée fournit, d'après Thenard (⁷⁰⁹), du sulfate d'antimoine. Si l'eau est en excès, il se produit de l'acide antimonique (Zambelli et Luzzato) (⁷¹⁰); en présence d'un alcali, il se produit des antimoniates [Hampe (⁷¹¹), Raschig (⁷¹²)].

L'hydrogène sulfuré ne donne pas de combinaisons avec le sulfure d'antimoine, mais on connaît un très grand nombre de sels, les sulfoantimonites, que l'on peut considérer comme dérivant de nombreux acides sulfoantimoniés formés par la réunion de une ou plusieurs molécules d'hydrogène sulfuré à une ou plusieurs molécules de sulfure d'antimoine.

L'hydrogène phosphoré fournit de l'hydrogène sulfuré et du phosphore d'antimoine (H. Rose).

Le sulfure d'antimoine est attaqué par les chlorures de phosphore; on obtient du chlorure d'antimoine et du sulfure de phosphore, et en outre un sulfophosphure d'antimoine (Baudrimont) (⁷¹³). Avec le chlorure de thionyle, il se forme du trichlorure d'antimoine, du soufre et de l'anhydride sulfureux (Prinz) (⁷¹⁴); en présence de chlorure d'aluminium, il se forme une combinaison de trichlorure d'antimoine et de chlorure de soufre (Ruff) (⁷¹⁵).

La solution de gaz sulfureux serait sans action sur le sulfure d'antimoine, d'après Berthier (⁷¹⁶). Selon Gueraut (⁷¹⁷), au contraire, une petite quantité de sulfure d'antimoine est attaquée, il se forme de l'hydrogène sulfuré et du soufre. D'autre part, Bunsen (⁷¹⁸) admet que le sulfure n'est pas sensiblement attaqué par le bisulfite et la solution d'acide sulfureux; enfin, pour Nilson (⁷¹⁹), l'attaque ne serait pas négligeable.

Les solutions étendues d'acide sulfurique n'ont aucune action sur le sulfure d'antimoine cristallisé et attaquent lentement le sulfure amorphe et peuvent fournir du sulfure cristallisé (⁷²⁰). L'acide sulfurique concentré dégage de l'anhydride sulfureux, dépose du soufre et forme des sulfates d'antimoine [Rose (⁷²⁰), Websky (⁷²¹), Hensgen (⁷²²)].

L'acide nitrique fumant (D. 1,52) oxyde complètement le sulfure d'antimoine en donnant de l'acide sulfurique et de l'acide antimonique. Avec l'acide concentré ordinaire, on obtient du nitrate et du sulfate d'antimoine et du soufre (Bunsen) (⁷¹⁸). Le sulfure d'antimoine est également attaqué par l'eau régale et le mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium. On le décompose aussi très facilement, et quelquefois avec explosion, par les oxydants, chlorate et azotate de potassium, par un mélange de chlorure et de nitrate d'ammonium (Fresenius) (⁷²³). Il est

1-506, 6^e éd. 1854. — (⁷¹⁰) ZAMBELLI et LUZZATO. *An. Ch. Farm.* (4)-3-229-1886. — (⁷¹¹) HAMPE. *Chem. Zeit.* 18-1899-1895. — (⁷¹²) RASCHIG. *Ber. Chem. Gesell.* 18-2743-1885; *B. Soc. Ch.* (2)-46-316-1886. — (⁷¹³) BAUDRIMONT. *An. Ch. Ph.* (4)-2-12-1864. — (⁷¹⁴) PRINZ. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 223-364-1884. — (⁷¹⁵) RUFF. *Ber. Chem. Gesell.* 34-1749-1901; *B. Soc. Ch.* (3)-26-884-1901. — (⁷¹⁶) BERTHIER. *An. Ch. Ph.* (2)-22-239-1825. — (⁷¹⁷) GUERAUT. *C. R.* 75-1276-1872. — (⁷¹⁸) BUNSEN. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 106-3, 8; 192 et 305-1858. — (⁷¹⁹) NILSON. *Z. anal. Chem.* 16-419-1877; 18-166 et 171-1879. — (⁷²⁰) ROSE. *An. Ph. Chem. Pogg.* 89-152 et 138-1859. — (⁷²¹) WEBSKY. *Z. anal. Chem.* 11-124-1872. — (⁷²²) HENSGEN. *Rec. Pays-Bas* 4-401-1885. — (⁷²³) FRESenius. *Z. anal. Chem.* 25-200-1886. — (⁷²⁴) DE CLERMONT. *C. R.* 88-972-

attaqué par une solution de chlorure d'ammonium avec formation de trichlorure d'antimoine (Ph. de Clermont) ⁽⁷²⁴⁾.

Les solutions alcalines maintenues à l'ébullition avec le sulfure d'antimoine donnent de l'oxyde d'antimoine et un sulfure alcalin; par réaction secondaire, il se produit des antimonites et des sulfoantimonites. Par voie de fusion, les résultats sont identiques. Les proportions d'alcalis employées et leur plus ou moins grande dilution influent sur la composition chimique des solutions ainsi produites [Liebig ⁽⁷²⁵⁾, Unger ⁽⁷²⁶⁾].

Avec les sulfures alcalins, on obtient, par voie sèche ou par voie humide, les sulfofels ou sulfoantimonites dont on connaît de nombreux représentants.

Les solutions de carbonates alcalins se comportent comme les solutions des hydrates alcalins; il y a formation d'oxyde d'antimoine et de sulfure alcalin, et en outre dégagement d'acide carbonique. Ici encore, par suite de réactions secondaires, il tend à se former des sulfoantimonites, des antimonites et du sulfure d'antimoine. La dissolution du sulfure d'antimoine n'est complète qu'à chaud, et, d'après Terreil ⁽⁷²⁷⁾, elle ne peut se produire avec le carbonate de potassium. Ce résultat, contesté par Weppen ⁽⁷²⁸⁾, fut affirmé de nouveau par Terreil. Pendant le refroidissement de ces dissolutions de sulfure d'antimoine dans les solutions de carbonate de sodium, il se dépose des produits plus ou moins complexes dans lesquels on a constaté la présence de sulfure d'antimoine, d'antimonites neutres et acide de sodium, de l'oxyde antimonieux et dont les proportions relatives sont soumises à des variations considérables avec la concentration des solutions, la durée de l'ébullition, et aussi celle du refroidissement. Ces produits ont été depuis longtemps désignés sous le nom de « kermès minéral ».

Kermès. — Le produit connu sous le nom de kermès officinal correspond au produit obtenu par le procédé de Cluzel. On prend :

Sulfure d'antimoine pur	60 grammes.
Carbonate de soude cristallisé	1280 —
Eau distillée	12800 —

On dissout le carbonate de soude dans l'eau et l'on porte à l'ébullition dans une marmite de fonte, on ajoute ensuite le sulfure d'antimoine finement pulvérisé, et l'on agite constamment avec une spatule de bois. — On maintient à l'ébullition pendant une heure environ. On filtre bouillant. Le liquide est recueilli dans des terrines plongeant dans de l'eau chaude. On laisse refroidir lentement. Le kermès se dépose et on le recueille sur un filtre. On lave jusqu'à ce que l'eau de lavage soit absolument limpide. On sèche à 100° et l'on conserve dans des flacons secs, à l'abri de la lumière (Codex). Les produits ne sont identiques que si l'on se place rigoureusement dans les mêmes conditions.

1879. — ⁽⁷²⁵⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 7-1-1853; 19-24-1856; 22-58-1857. — ⁽⁷²⁶⁾ UNGER. Ar. der. Pharm. (2)-114-147; 7-193. — ⁽⁷²⁷⁾ TERREIL. B. Soc. C. (1)-4-2-1865; J. Pharm. Ch. (4)-19-131-1874; B. Soc. Ch. (2)-25-98-1876. — ⁽⁷²⁸⁾ WEPPEM. Ber. Chem.

Le kermès officinal contient les divers éléments que nous avons mentionnés plus haut, le sulfure d'antimoine y prédominant. C'est une poudre d'un rouge brun, d'aspect velouté, insoluble dans l'eau.

D'après Feist^(728 a), puis Bougault⁽⁷³⁰⁾, le kermès officinal ne renfermerait pas d'oxyde antimonieux, mais du sulfure d'antimoine et du pyroantimoniate de sodium. La composition du kermès du Codex serait ainsi :

Sulfure d'antimoine.	70,20
Pyroantimoniate de sodium.	17,62
Eau.	11,50
Total.	99,32 (Bougault) ⁽⁷³⁰⁾ .

Nous ne pouvons parler ici des nombreux mémoires auxquels a donné lieu l'étude du kermès. Nous nous contenterons de signaler les principaux dans notre bibliographie, par ordre chronologique^(730 à 768).

TÉTRASULFURE D'ANTIMOINE $Sb^3S^4 = 568,24$ (Sb: 65,17; S: 54,82)

Ce sulfure prendrait naissance, d'après Berzélius⁽⁷⁶⁰⁾, dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions de peroxyde d'antimoine Sb^2O_4 . Rose⁽⁷⁷⁰⁾ le produit en décomposant, par l'acide tartrique, la solution aqueuse résultant de la fusion du trisulfure d'antimoine avec le bisulfate de potassium. Bosek⁽⁷⁷⁴⁾ a également obtenu un précipité jaunâtre répondant à cette formule en précipitant par l'hydrogène sulfuré une solution du sel double $2SbCl^3KCl$. Brauner⁽⁷⁷²⁾ précipite par l'hydrogène sulfuré, en quantité insuffisante et en présence de chlorure d'ammonium, une solution de métaantimoniate de potassium. Ce composé se pro-

Gesell. **8**-525-1875; J. Pharm. Ch. (4)-**24**-220-1876. — ^(728 a) FEIST. Ar. der Pharm. **240**-241-1902. — ⁽⁷²⁹⁾ BOUGAULT. J. Pharm. Ch. (6)-**18**-509-547-1903. — ⁽⁷³⁰⁾ GEOFFROY. Mém. Ac. Paris **52**-1734 et **68**-1734. — ⁽⁷³¹⁾ FOURCROY. An. Chém. **1**-425-1788. — ⁽⁷³²⁾ BREMSER. An. Ch. Ph. (1)-**23**-79-1797. — ⁽⁷³³⁾ GETTLING. An. Ch. Ph. (1)-**23**-79-1797. — ⁽⁷³⁴⁾ THÉNARD. An. Ch. Ph. (1)-**32**-257-1799. — ⁽⁷³⁵⁾ TROMSDORFF. An. Ch. Ph. (1)-**34**-132-1800. — ⁽⁷³⁶⁾ CAVEZZALI. An. Ch. Ph. (1)-**42**-77-1802. — ⁽⁷³⁷⁾ CLUZEL. An. Ch. Ph. (1)-**63**-122-1807. — ⁽⁷³⁸⁾ SCHRADER. J. Chem. Ph. Gehlen **3**-159-1807. — ⁽⁷³⁹⁾ WAHREN. J. Pharm. Ch. (B.) (1)-**1**-127-1809. — ⁽⁷⁴⁰⁾ ROMQUET. An. Ch. Ph. (1)-**81**-317-1812. — ⁽⁷⁴¹⁾ BERGÈS. J. Pharm. Ch. (2)-**7**-195-1821. — ⁽⁷⁴²⁾ BÜCHOLZ. Berlinisch. Jahrb. Pharm. **29**-1-26-1822. — ⁽⁷⁴³⁾ VOGEL. J. Pharm. Ch. (2)-**8**-148-1822. — ⁽⁷⁴⁴⁾ HENSMANN. Taschenb. **184**-1822. — ⁽⁷⁴⁵⁾ ROMQUET. J. Pharm. Ch. (2)-**9**-326-1825. — ⁽⁷⁴⁶⁾ FABRONI. J. Pharm. Ch. (2)-**10**-451-1824. — ⁽⁷⁴⁷⁾ PHILIPPS. An. of Philos. **25**-378-1825. — ⁽⁷⁴⁸⁾ HENRY. J. Pharm. Ch. (2)-**14**-545-1828. — ⁽⁷⁴⁹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **17**-324-1829; **28**-481-1833; **47**-323-1839. — ⁽⁷⁵⁰⁾ GEIGER. Répert. **9**-251-1829. — ⁽⁷⁵¹⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (2)-**42**-87-1829. — ⁽⁷⁵²⁾ BÜCHNER. J. Pharm. Ch. (2)-**16**-51-1850. — ⁽⁷⁵³⁾ BRANDES. J. Pharm. Ch. (2)-**17**-416-1831. — ⁽⁷⁵⁴⁾ LIEBIG. J. Pharm. Ch. (2)-**20**-168-1834. — ⁽⁷⁵⁵⁾ MUSCULUS. J. Pharm. Ch. (2)-**22**-244-1836. — ⁽⁷⁵⁶⁾ OTTO. An. Chem. Pharm. Lieb. **26**-88-1838. — ⁽⁷⁵⁷⁾ LIEBIG. J. Pharm. Ch. (2)-**25**-654-1839. — ⁽⁷⁵⁸⁾ ROSE. An. Chem. Pharm. Lieb. (2)-**75**-244-1869. — ⁽⁷⁵⁹⁾ MITSCHERLICH. J. prakt. Chem. **19**-455-1840. — ⁽⁷⁶⁰⁾ SOUBEIRAN. J. Pharm. Ch. (2)-**27**-294-1844. — ⁽⁷⁶¹⁾ DEROUEN. J. Pharm. Ch. (3)-**15**-5 et 17-1849. — ⁽⁷⁶²⁾ THOREL. J. Pharm. Ch. (3)-**17**-185 et 191-1850. — ⁽⁷⁶³⁾ KOSMANN. J. Pharm. Ch. (3)-**18**-321-1850. — ⁽⁷⁶⁴⁾ MEHU. J. Pharm. Ch. (4)-**8**-99-1868. — ⁽⁷⁶⁵⁾ UNGER. Ar. Pharm. (2)-**145**-15-1874. — ⁽⁷⁶⁶⁾ JOSSART. J. Pharm. Ch. (5)-**2**-47-1880. — ⁽⁷⁶⁷⁾ ROUSSEL. J. Pharm. Ch. (5)-**14**-557-1886. — ⁽⁷⁶⁸⁾ FEIST. B. Soc. Ch. (3)-**30**-396-1903; Ar. der Pharm. **240**-244-1902. — ⁽⁷⁶⁹⁾ BERZÉLIUS. J. Chem. Ph. Schweig. **34**-58-1822; An. Ph. Chem. Pogg. **20**-565-1850; **37**-163-1836. — ⁽⁷⁷⁰⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **3**-441-1825. — ⁽⁷⁷¹⁾ BOSEK. J. Chem. Soc. **67**-516-1895. — ⁽⁷⁷²⁾ BRAUNER. J. Chem. Soc. **67**-540-1895. — ⁽⁷⁷³⁾ TH. WILM.

duit encore dans l'action du sulfure de carbone sur le pentasulfure d'antimoine (Th. Wilm) ⁽⁷⁷⁵⁾.

Le sulfure d'antimoine Sb^2S^4 est une poudre jaune rougeâtre, dont les propriétés sont insuffisamment connues.

PENTASULFURE D'ANTIMOINE $Sb^2S^5 = 400,3$ (Sb : 59,05; S : 40,04)

Préparation. — Le pentasulfure d'antimoine s'obtient par la décomposition de ses sulfofels sous l'action des acides. On l'a désigné souvent sous le nom de *soufre doré d'antimoine*.

On prépare généralement le *sel de Schlippe*, qui est un sulfoantimoniato de sodium $Sb^2S^5 \cdot 5Na^2S + 18H^2O$. L. Prunier ⁽⁷⁷⁴⁾ conseille, pour l'obtenir pur, de préparer ce sulfure par fusion du trisulfure avec du soufre. Le produit de la fusion est mis à bouillir avec une solution de monosulfure de sodium. Après filtration, on concentre la liqueur et l'on fait cristalliser. On dissout ensuite ce sel, et la solution est versée dans un excès d'acide; le pentasulfure se précipite.

La dessiccation a lieu à 100° (Rose) ⁽⁷⁷⁵⁾, 110° (Bunsen) ⁽⁷⁷⁶⁾, 105° à 107° (Bosek) ⁽⁷⁷¹⁾. Selon Wittstein ⁽⁷⁷⁷⁾ le précipité séché à 100° , contient encore 10 pour 100 d'eau.

La préparation du pentasulfure d'antimoine, en partant des sulfoantimoniates, a été également étudiée par Wilm ⁽⁷⁷⁸⁾ et par Ludwig ⁽⁷⁷⁹⁾. Ce composé prend encore naissance dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur les composés antimoniques ^(771, 775 à 778 et 780 à 783).

Propriétés. — Ce sulfure d'antimoine est une poudre qui se décompose facilement sous l'action de la chaleur. Il perd déjà du soufre à 120° , et ne tarde pas à donner du sulfure noir si l'on élève la température ^(775, 784, 780 et 786).

L'hydrogène le réduit au rouge (Höffter) ⁽⁷⁸⁵⁾. Il s'oxyde avec flamme quand on le chauffe à l'air. Il s'altère à l'air humide [Otto ⁽⁷⁸⁷⁾ et Jahn ⁽⁷⁸⁸⁾].

Le sulfure de carbone lui enlève du soufre. Mais la quantité éliminée est très faible. L'élimination du soufre se produit lentement sous l'action de ce dissolvant, comme cela peut avoir lieu si l'on admet que ce sulfure possède une faible tension de dissociation au sein de ce liquide ^(759-775, 786 et 789).

En présence d'ammoniaque, l'eau oxygénée l'oxyde incomplètement (Classen et Bauer) ⁽⁷⁹⁰⁾. L'eau de chlore (Pagenstecher) ⁽⁷⁹¹⁾ et l'acide chlorhydrique concentré le décomposent ^(777, 790 et 792 et 795).

Z. anal. Chem. **30**-458-1891. — ⁽⁷⁷⁴⁾ L. PRUNIER. J. Pharm. Ch. (6)-**3**-289-1896. — ⁽⁷⁷⁵⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **89**-141-1854. — ⁽⁷⁷⁶⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **192**-317-1878. — ⁽⁷⁷⁷⁾ WITTSTEIN. Vierteljahr. für prakt. Pharm. **18**-531-1869. — ⁽⁷⁷⁸⁾ WILM. B. Soc. Ch. (5)-**10**-84-1893. — ⁽⁷⁷⁹⁾ LUDWIG. Ar. der Pharm. (2)-**144**-107-1870. — ⁽⁷⁸⁰⁾ CLASSEN. Ber. Chem. Gesell. 1067-1883. — ⁽⁷⁸¹⁾ NEHER. Z. anal. Chem. **32**-50-1895. — ⁽⁷⁸²⁾ THIELE. An. Chem. Pharm. Lieb. **263**-371-1891. — ⁽⁷⁸³⁾ BRAUNER. J. Chem. Soc. **67**-527-1895. — ⁽⁷⁸⁴⁾ PAUL. Z. anal. Chem. **31**-553-1892. — ⁽⁷⁸⁵⁾ HÖFFTER. An. Ph. Chem. Pogg. **86**-425-1852. — ⁽⁷⁸⁶⁾ UNGER. Ar. der Pharm. (2)-**147**-196-1871 et J. Chem. Soc. **10**-41-1872. — ⁽⁷⁸⁷⁾ OTTO. An. Chem. Pharm. Lieb. **26**-88-1858. — ⁽⁷⁸⁸⁾ JAHN. Ar. der Pharm. (2)-**22**-40-1840. — ⁽⁷⁸⁹⁾ BRAUN. Anorg. Chem. Graham-Otto **2**-598 Ed. 1881. — ⁽⁷⁹⁰⁾ CLASSEN et BAUER. Ber. Chem. Gesell. 1067-1883. — ⁽⁷⁹¹⁾ PAGENSTECHE. N. J. der Pharm. **3**-589-1819. — ⁽⁷⁹²⁾ SCHIE-

L'ammoniaque le dissout en donnant une liqueur jaunée (⁷⁰³⁻⁷⁰⁴⁻⁷⁰⁵) ; la solution de carbonate d'ammoniaque ne le dissout pas.

Les solutions alcalines donnent un mélange de sulfoantimoniate et d'antimoniate (^{750, 784 et 796}). Les sulfures alcalins fournissent des sulfosels.

Chlorosulfures d'antimoine. — $SbSCl$. — Ce chlorosulfure a été préparé par Ouvrard (⁷⁹⁷), en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sec sur le trichlorure d'antimoine en excès, maintenu près de son point de fusion. Ce corps forme des aiguilles prismatiques rouge brun, facilement fusibles, agissant sur la lumière polarisée.

— $SbSCl + 7SbCl^3$. — Obtenu par Schneider (⁷⁹⁸), dans l'action du trichlorure d'antimoine bouillant sur le sulfure d'antimoine pulvérisé.

— $Sb^4S^5Cl^2$. — Préparé par Ouvrard (⁷⁹⁷), en faisant arriver l'hydrogène sulfuré sur du trichlorure jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique. Petits cristaux prismatiques très attaquables par les acides.

— $SbSCl^5$. — Ce corps s'obtient en traitant le pentachlorure d'antimoine par l'hydrogène sulfuré à froid (Cloëz) (⁷⁹⁹) et aussi par l'action du sulfure de carbone sur ce même chlorure (Bertrand et Finot) (⁸⁰⁰). Il se présente en petits cristaux blancs brillants facilement fusibles.

— $Sb^8S^{11}Cl^2$. — Signalé par Schneider (⁷⁹⁸), comme résultant de l'action de l'alcool absolu sur le composé $SbCl \cdot 7SbCl^3$.

— $SbCl^5 \cdot SCl^4$. — Ce corps se produit dans l'action du chlore sur le sulfure d'antimoine (Rose) (⁸⁰¹).

Bromosulfure d'antimoine $SbSBr$. — Ce bromosulfure est le seul qui ait été signalé jusqu'ici. Ouvrard (⁷⁹⁷) l'a préparé en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sec sur le tribromure d'antimoine fondu. Il se présente en petits cristaux, presque opaques, insolubles dans le sulfure de carbone.

Iodosulfures d'antimoine. — $SbSI$. — Ce composé a été tout d'abord préparé par Schneider (⁸⁰²) en faisant agir l'iode sur le sulfure d'antimoine. Ouvrard a pu le reproduire par cette même réaction et en outre dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'iodure. Il se forme aussi par l'action du sulfure Sb^2S^3 sur l'iodure de potassium fondu (⁸⁰²) et de l'iodure de potassium sur le chlorure d'antimoine (Van der Corput) (⁸⁰⁴).

— $Sb^3S^5I^6$. — Ce composé signalé par Henry et Garot (⁸⁰³) fut reproduit par Ouvrard (⁷⁹⁷). On obtient encore un sulfo-iodure dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'iodure dissous dans l'acide chlorhydrique concentré (Johnston) (⁸⁰⁵).

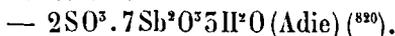
BER. Z. anal. Chem. 3-206-1864. — (⁷⁹³) GEIGER. Mag. Pharm. 29-241. — (⁷⁹⁴) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 52-193-1841. — (⁷⁹⁵) CAPITAINE. J. Pharm. (2)-25-516-1859. — (⁷⁹⁶) FEIT et KUBIERSCHKY. Ber. Chem. Gesell. 1660-1888. — (⁷⁹⁷) OUVRARD. An. Ph. Ch. (7)-2-212-1894. — (⁷⁹⁸) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 108-407-1859. — (⁷⁹⁹) CLOËZ. An. Ch. Ph. (3)-30-374-1850. — (⁸⁰⁰) BERTRAND et FINOT. B. Soc. Ch. (2)-34-201-1880. — (⁸⁰¹) ROSE. An. Ch. Ph. (2)-70-278-1839; An. Ph. Chem. Pogg. 42-532-1857; An. Ch. Ph. (2)-25-241-1829. — (⁸⁰²) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 109-609-1860; 110-147-1860. — (⁸⁰³) HENRY et GAROT. J. Pharm. Ch. (3)-10-511-1824. — (⁸⁰⁴) VAN DER CORPUT. J. Pharm. (3)-41-527-1862. — (⁸⁰⁵) JOHNSTON. N. Edimb. Phil. J. 18-43. — (⁸⁰⁶) SCHUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb.

Oxysulfures d'antimoine. — On a signalé un certain nombre d'oxysulfures d'antimoine, parmi lesquels un composé naturel, produit d'altération de la stibine : la *kermesite* $Sb^4S^4O^2$, et en outre quelques produits artificiels dont la composition n'a pas été nettement établie. L'action de l'hydrogène sulfuré sec sur l'anhydride antimonique donnerait, selon Schumann⁽⁸⁰⁶⁾, l'oxysulfure Sb^4S^5O .

On range aussi dans les oxysulfures les produits industriels désignés sous le nom de verre d'antimoine, de foie d'antimoine, de rubine d'antimoine, de safran des métaux et de vermillon d'antimoine^(807 & 818).

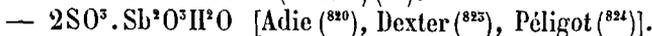
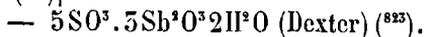
Le sulfoantimoniote d'antimonyle $Sb^4(SbO)^5$ a été préparé par Rammelsberg⁽⁸¹⁰⁾ par l'action du sulfoantimoniote de sodium sur une solution d'émétique.

Sulfates d'antimoine. — 1° Sulfates basiques. — On a décrit 5 sulfates basiques d'antimoine, que l'on peut représenter par les formules suivantes :



— $SO^3 \cdot 2Sb^2O^3 \cdot nH^2O$ [Adie⁽⁸²⁰⁾, Brandes⁽⁸²¹⁾, Hensgen⁽⁸²²⁾, Dexter⁽⁸²⁵⁾, Péligot⁽⁸²⁴⁾].

— $SO^3 \cdot Sb^2O^3$ ou $SO^4(SbO)^2$, sulfate d'antimonyle [Brandes⁽⁸²¹⁾, Dexter⁽⁸²⁵⁾].



2° Sulfate neutre $(SO^4)^3Sb^2$. — C'est le composé qui prend naissance quand on chauffe l'oxyde d'antimoine avec l'acide sulfurique concentré. Il cristallise par refroidissement [Dexter⁽⁸²⁵⁾, Adie⁽⁸²⁵⁾, Schultz-Sellack⁽⁸²⁶⁾, Brandes⁽⁸²¹⁾, Hensgen⁽⁸²²⁾, Arfvedson⁽⁸²⁷⁾].

3° Sulfates acides. — On connaît deux sulfates acides :

— $(SO^4)^3Sb^2 \cdot SO^3$ ou $Sb^2O^3 \cdot 4SO^3$, résultant de l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'oxyde d'antimoine [Schultz-Sellack⁽⁸²⁶⁾, Adie⁽⁸²⁵⁾, Péligot⁽⁸²⁴⁾].

— $(SO^4)^3Sb^2 \cdot 5SO^3$ ou $Sb^2O^3 \cdot 8SO^3$, provenant de la combinaison de l'anhydride sulfurique avec l'oxyde d'antimoine [Adie⁽⁸²⁵⁾, Dexter⁽⁸²⁵⁾].

Ces nombreux composés que nous ne faisons qu'indiquer sont plutôt des combinaisons de deux anhydrides que de véritables sels,

187-512-1877. — (807) REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-62-383-1856. — (808) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 110-151-1860. — (809) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 3-452-1825; 89-518-1855. — (810) BACHIGNY. C. R. 119-737-1894. — (811) BÖTTGER. Chem. Centr. Bl. 355-1857. — (812) WAGNER. Jahresh. Techn. 255-1858. — (813) KOPP. Chem. Centr. Bl. 945-1859. — (814) PROUST. An. Gehlen 5-545; An. Ph. Gilbert 25-186-1807. — (815) SOUBEIRAN. J. Pharm. Ch. (2)-10-528-1824. — (816) WERNER. J. prakt. Chem. 12-53-1875. — (817) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 20-565-1850; 37-165-1856; J. Chem. Ph. Schweig. 34-58-1822. — (818) UNGER. Ar. der Pharm. (2)-147-198-1871. — (819) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 52-256-1841. — (820) ADIE. J. Chem. Soc. 57-540-1890; B. Soc. Ch. (3)-4-671-1890. — (821) BRANDES. Ar. der Pharm. (2)-21-156-1840. — (822) HENSGEN. Rec. Pays-Bas 4-401-1885. — (823) DEXTER. J. prakt. Chem. 106-454-1869. — (824) PÉLIGOT. An. Ch. Ph. (5)-20-285-1847. — (825) ADIE. J. Chem. Soc. 155-1899. — (826) SCHULTZ-SELLACK. Ber. Chem. Gesell. 6-12 et 115-1871; B. Soc. Ch. (1)-15-45-1871. — (827) ARFVEDSON. An. Ph. Chem.

Triséniure d'antimoine Sb^3Se^5 . — Le triséniure d'antimoine s'obtient par l'union directe des éléments, ou encore par l'action de l'hydrogène sélénié sur l'émétique. Dans le premier cas, on obtient un produit fondu gris de plomb, et, dans le second, une poudre noire soyeuse. Il fond au rouge [Berzélius⁽⁸²⁸⁾, Hofacker⁽⁸²⁹⁾]. Il serait incomplètement réduit par l'hydrogène au rouge (Uelsmann)⁽⁸³⁰⁾.

Pentaséniure d'antimoine Sb^5Se^5 . — Ce séléniure se prépare en décomposant un sélénioantimoniate alcalin par l'acide chlorhydrique à l'abri de l'air. C'est une poudre brune qui se transforme facilement sous l'action de la chaleur en triséniure. Il forme, avec les séléniures métalliques, des séléniantimoniates (Hofacker)⁽⁸²⁹⁾.

Sulfoséniures d'antimoine — On connaît le composé $Sb^2S^5Se^2$, résultant de la décomposition d'un sulfoséniantimoniate alcalin par un acide (Hofacker)⁽⁸²⁹⁾; Gerichten a signalé le composé Sb^2SeS^2 .

Sélénites d'antimoine. — On connaît un sélénite basique $2SeO^2Sb^2O^3 \cdot 1/2H^2O$ et un sélénite acide $4SeO^2Sb^2O^3$ (Nilson)⁽⁸³¹⁾.

Séléniate d'antimoine. — Composé cristallin résultant de l'action de l'antimoine sur une solution chaude d'acide sélénié (Cameron et Macallan)⁽⁸³²⁾.

Le tellure et l'antimoine s'unissent directement pour former des composés ayant l'aspect d'alliages métalliques. Ils ont été étudiés par Fay et Ashley⁽⁸³³⁾.

Combinaisons de l'antimoine avec l'azote et l'oxygène.

— Une combinaison instable, décomposable par l'eau, correspondant à la formule $2Sb^2O^5 \cdot Az^2O^5$, se forme dans l'action de l'acide azotique sur l'antimoine ou son oxyde [Berzélius⁽⁸²⁸⁾, Bücholz⁽⁸³⁴⁾, Pélégot⁽⁸²⁴⁾]. En outre, Thomas⁽⁸³⁵⁾ a isolé un composé analogue de l'anhydride antimonique $2Sb^2O^5 \cdot Az^2O^5$, en soumettant à l'action du bioxyde d'azote une solution chloroformique de tribromure d'antimoine ou une solution étherée d'iode.

Phosphure d'antimoine. — Pelletier⁽⁸³⁶⁾ a signalé la production d'une combinaison de phosphore et d'antimoine par union directe et aussi dans la réduction par le charbon de l'acide métaphosphorique en présence d'antimoine. Landgröbe⁽⁸³⁷⁾ combine aussi directement les deux éléments. Ramsay et Mac Ivor⁽⁸³⁸⁾ ont obtenu un phosphure auquel ils attribuent la formule PSb en faisant réagir le phosphore sur le tribro-

Pogg. 1-74-1824. — (828) BERZÉLIUS, An. Ch. Ph. (2)-9-249-1818. — (829) HOFACKER, An. Chem. Pharm. Lieb. 107-6-1858. — (830) UELSMANN, An. Chem. Pharm. Lieb. 116-124-1860. — (831) NILSON, B. Soc. Ch. (1)-23-499-1875. — (832) CAMERON et MACALLAN, Proc. Roy. Soc. 46-55. — (833) FAY et ASHLEY, B. Soc. Ch. (5)-30-106-1903; Am. Chem. J. 27-95-1902. — (834) BÜCHOLZ, Berlinisch. Jahrb. Pharm. 89-1806. — (835) THOMAS, C. R. 120-116-1895. — (836) PELLETIER, An. Ch. (1)-13-152-1792. — (837) LANDGRÖBE, J. Chem. Ph. Schweig. 53-469-1828. — (838) RAMSAY et MAC IVOR, Ber. Chem. Gesell. 13-62-1875. — (839) RAGG, Chem. Centr. Bl. 170-1898. — (840) ROSE, An. Ph. Chem. Pogg. 9-45-1827. — (841) GRÜTZNER,

mure d'antimoine dissous dans le sulfure de carbone. Ragg⁽⁸⁵⁰⁾ n'a pu reproduire ce corps par le procédé décrit par ces auteurs.

Phosphite d'antimoine. — Rose⁽⁸⁴⁰⁾ a préparé un phosphite d'antimoine en précipitant, par l'acide chlorhydrique, la solution aqueuse de trichlorure d'antimoine additionnée d'émétique. Par action d'une solution d'acide phosphoreux sur l'anhydride antimonieux, Grützner⁽⁸⁴⁴⁾ a isolé le phosphate acide d'antimonyle $\text{HPO} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} (\text{OSb})$.

Phosphate d'antimoine. — L'acide phosphorique dissout l'oxyde d'antimoine, et la solution abandonne de petits cristaux prismatiques qui perdent de l'acide phosphorique sous l'action de l'eau (Brandes)⁽⁸⁴²⁾. Un pyrophosphate a été préparé par Schwarzenberg⁽⁸⁴⁵⁾.

Sulfophosphate PS^3Sb . — Ce corps prend naissance dans l'action du trichlorure d'antimoine sur le sulfure de phosphore P^2S^3 (Glatzel)⁽⁸⁴⁴⁾.

Combinaisons de l'arsenic avec l'antimoine. — On rencontre, dans la nature, un arséniure SbAs^3 ou *allemontite*. — On peut, obtenir par union directe ce composé d'arsenic et d'antimoine. Descamps⁽⁸⁴⁶⁾ a ainsi préparé un arséniure Sb^2As par cette voie.

Arsénites et arséniates d'antimoine. — Berzélius a décrit sous ces noms des précipités obtenus par double décomposition qui n'ont pas été analysés.

P. LEBEAU,

Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie.

An. Ph. Chem. Pogg. **235**-695-1886. — ⁽⁸⁴²⁾ BRANDES. J. Chem. Ph. Schweig. **62**-201-1831. — ⁽⁸⁴⁵⁾ SCHWARZENBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. **65**-35-1848. — ⁽⁸⁴⁴⁾ GLATZEL. Ber. Chem. Gesell. **24**-5886-1891; B. Soc. Ch. (5)-**8**-450-1892. — ⁽⁸⁴⁶⁾ DESCAMPS. C. D. **86**-1066 et 1022-1878.

BISMUTH $\text{Bi} = 208,5$

État naturel. — Le bismuth est un élément peu abondant dans la nature. Si on le rencontre sous des formes multiples (*bismuth natif*, *bismuth oxydé*, *oxychlorure*, *sulfure*, *séléniure*, *tellurure*, *bismuthure*, *carbonates*, *silicates plus ou moins complexes*, etc.), quelques-unes seulement peuvent être considérées comme de véritables minerais (¹).

Le minerai qui fournit la plus grande quantité du bismuth du commerce est le bismuth natif. On le rencontre dans l'Erzgebirge de Saxe, en Bohême, en Carinthie, en Styrie, dans le pays de Salzbourg, en Suède, en Norvège, dans la Cornouaille, le Cumberland et aussi en Écosse. On le trouve encore dans les États-Unis de l'Amérique du Nord (Utah), au Pérou, au Chili, en Australie et surtout en Bolivie (^{2 à 5}).

On utilise encore pour l'extraction du bismuth, le bismuth oxydé et la bismuthine.

Le bismuth oxydé (*bismuth ocre*), souvent mélangé avec du fer, du cuivre et de l'arsenic, se rencontre en Bohême, en Sibérie, dans la Cornouaille, en France (Meymac) et en Bolivie (^{6 à 9}). Kerforné l'a trouvé à Villeray (Ille-et-Vilaine), à côté du bismuth natif et de la bismuthine (^{9 a}).

Le sulfure de bismuth ou *bismuthine* se trouve en Suède, en Bohême, en Cornouaille. La proportion de soufre et de bismuth paraît du reste variable, et cette variation s'accroît bien davantage, lorsqu'au lieu du sulfure de bismuth, on considère les multiples combinaisons que ce composé forme, dans la nature, avec les sulfures de plomb, de cuivre et même de nickel (^{5, 8-9 et 11 à 18}). Parmi ces combinaisons complexes, nous devons mentionner la *saynite* de Westphalie (nickelwismuthglanz), la *tannemite*, l'*emphlectite*, qu'on rencontre à Tannenbaum (Saxe) et à Copiapo (Chili); le sulfure double de bismuth et de cuivre (kupferwismuthglanz) de Wittichen, dans le duché de Bade (¹⁰); le *nadelerz*, sulfure triple de plomb, de cuivre et de bismuth, de Beserow, en Sibérie (¹⁰); la *chiaviatite* de Chi-

(¹) PATERA. Chem. Centr. Bl. (1)-350-1863. — (²) BURKART. Jahrb. für Min. 29 et 510-1874. — (³) DAVID-FORBES. Ph. Mag. (4)-29-1-1865. — (⁴) ULRICH. Chem. Centr. Bl. 101-1877. — (⁵) CARNOT. B. Soc. Ch. (2)-20-487-1873; 21-113-1874; C. R. 78-171-1874. — (⁶) LAMPADIUS. Handbuch für chemische Analysen 286. — (⁷) LUCKOW. Die Verwitterung der mineral Reiche 14. — (⁸) CARNOT. C. R. 78-171-1874; 79-302 et 477-1874. — (⁹) DOMEYKO. C. R. 85-977-1877. — (^{9 a}) KERFORNE. Communication particulière. — (¹⁰) DOMEYKO. C. R. 82-922-1876. — (¹¹) GENTH. Am. J. Sc. (3)-43-184-1892. — (¹²) WEISBACH. An. Ph. Chem. Pogg. 128-455-1866. — (¹³) KERSTEIN. An. Ph. Chem. Pogg. 27-81-1833. — (¹⁴) TORLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 96-207-1855. — (¹⁵) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 93-305-1854. — (¹⁷) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 127-302-1866. — (¹⁸) HILGER. An. Ph. Chem. Pogg.

viato (Pérou), sulfure de plomb et de bismuth ⁽²⁰⁾ tout à fait analogue à la cosalithe de Cosala (Mexique), $2\text{PbS} \cdot \text{Bi}^2\text{S}^5$ ⁽²¹⁾. La *kobellite* de Iivena, en Suède, est encore plus complexe et correspond, d'après Keller, à la formule $(\text{Bi} \cdot \text{Sb})^2\text{S}^5$, $2(\text{Pb} \cdot \text{Cu}^2 \cdot \text{Ag}^3)\text{S}$ ^(22 et 22 a).

La *daubréite* de Bolivie est constituée par un oxychlorure ⁽¹⁰⁾.

Les séléniures, tellurures, ainsi que les combinaisons mixtes renfermant à la fois du soufre, du sélénium et du tellure sont assez fréquents. Mentionnons, entre autres, la *guanajuatite* ou *frenzelite* $(\text{Bi}^2\text{S}^5) + 2\text{Bi}^2\text{Se}^5$ ^(23-24 et 53) et la *tétradymite* $2\text{Bi}^2\text{Te}^5 + \text{Bi}^2\text{S}^5$ ^(25 à 52 et 21).

Carnot a trouvé à Meymac du bismuth antimonial ⁽⁸⁾ et Domeyko ⁽⁹⁾ a rencontré des échantillons très abondants de chloroarséniate et de chloroantimoniate de bismuth à Tazna et à Chorolque (Bolivie); le rapport entre le bismuth et l'antimoine (ou l'arsenic) est en général très simple: Bi^2O^5 pour Sb^2O^5 ou As^2O^5 .

Les carbonates de bismuth sont assez répandus ^(54 à 56). Le carbonate $(5\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot \text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}) + n\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$ constitue l'espèce minérale la plus importante de Meymac. La *bismuthosphérite* signalée par Winkler ⁽⁵⁴⁾ est un carbonate de formule $\text{CO}(\text{OBiO})^2$ dans un état de pureté très grand.

Parmi les minerais silicatés ^(57 à 59 et 15), l'*eulytine* $(\text{SiO}^4)^3\text{Bi}^4$ est le plus fréquent. Consultez aussi sur l'état naturel, Bücholz et Brandes, UsLAR, etc. ^(40 à 44).

Historique ^(52 à 77). — Il est possible que le bismuth fût connu des

125-144-1865. — ⁽¹⁹⁾ PETERSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 134-64-1868. — ⁽²⁰⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 88-320-1853. — ⁽²¹⁾ GENTH. Am. J. Sc. (2)-45-305-1868. — ⁽²²⁾ KELLER. Z. Kryst. Ch. 17-67-1889. — ^(22 a) SJÖGREN. Ber. Chem. Gesell. 12-1725-1879. — ⁽²³⁾ GENTH. Am. J. Sc. (3)-41-401-1891. — ⁽²⁴⁾ DE GRAMMONT. C. R. 120-778-1895. — ⁽²⁵⁾ COLEMAN FISHER. Am. J. Sc. (2)-7-282-1849. — ⁽²⁶⁾ GENTH. Am. J. Sc. (2)-16-81-1853; 19-15-1855. — ⁽²⁷⁾ JACKSON. Am. J. Sc. (2)-10-78-1850. — ⁽²⁸⁾ SHEPARD. Am. J. Sc. (2)-27-39-1859. — ⁽²⁹⁾ JACKSON. Am. J. Sc. (2)-27-366-1859. — ⁽³⁰⁾ BALCH. Am. J. Sc. (2)-35-99-1865. — ⁽³¹⁾ STOLBA. Chem. Zeit. Repert. 8-61-1895. — ⁽³²⁾ DAMOUR. C. R. 19-1020-1844; An. Ch. Ph. (3)-13-372-1845. — ⁽³³⁾ MALLET. Am. J. Sc. (3)-15-294-1878. — ⁽³⁴⁾ WINKLER. J. prakt. Chem. (2)-16-91-1877. — ⁽³⁵⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 76-564-1849. — ⁽³⁶⁾ ARZUNI, THADEEF et DANNENBERG. Z. Kryst. 31-229-1899. — ⁽³⁷⁾ BREITHAUPT. An. Ph. Chem. Pogg. 9-275-1827. — ⁽³⁸⁾ BRÖGGER et BÄCKSTRÖM. Z. Kryst. 18-209-1890. — ⁽³⁹⁾ LAMBERG. Z. Deuts. Geolog. Gesellsch. Berlin 44-224-1892. — ⁽⁴⁰⁾ BÜCHOLZ et BRANDES. J. Ch. Ph. Schweig. 22-27-1818. — ⁽⁴¹⁾ USLAR. Berg. Hält. Man. Zeit. 34-61-1875. — ⁽⁴²⁾ COSSA. C. R. 94-457-1882. — ⁽⁴³⁾ POLECK. Ber. Chem. Gesell. 12-1902-1879. — ⁽⁴⁴⁾ RAMSAY. Chem. N. 32-278-1875. — ⁽⁴⁵⁾ PLATTNER. Hüttenkunde 23. — ⁽⁴⁶⁾ VALENCIENNES. B. Soc. Ch. (2)-21-426-1874. — ⁽⁴⁷⁾ VOYEZ. Preuss. Zeit. 18-193; Berg. Hält. Zeit. 70-1876. — ⁽⁴⁸⁾ MRÁZEK. Oesterreich. Zeit. N^o 34 et 35-1874. — ⁽⁴⁹⁾ DE LUNÈS. Polyt. J. Dingler 167-289-1865; B. Soc. Enc. 61-649-1862. — ⁽⁵⁰⁾ BORCHERS. Traité d'électrometallurgie. Paris, 1896. — ⁽⁵¹⁾ BALARD. J. Chim. Méd. (4)-9-706-1865. — ⁽⁵²⁾ BASILE VALENTIN. Offenbarung der verborgenen Handgriffe. Erfurth, 29-1624. — ⁽⁵³⁾ AGRICOLA. Bismuthum metalli species differens a plumbo candido et nigro (se trouve dans le mémoire intitulé: Bermannus de re metallica dialogus lib. I-439-1558); Mine de Bismuth (se trouve dans le mémoire intitulé: De natura fossilium lib. VIII-337); De ortu et causis Subterrancorum. Bale 1558. — ⁽⁵⁴⁾ ETMÜLLER. Etmüller's Chemistry 321-1690. — ⁽⁵⁵⁾ LEMERY. Mém. Ac. 329-1707. — ⁽⁵⁶⁾ POLI. Mém. Ac. 40-1715. — ⁽⁵⁷⁾ DU FAY. Mém. Ac. 51-1727. — ⁽⁵⁸⁾ HELLOT. Mém. Ac. 231-1757. — ⁽⁵⁹⁾ POTT. Exercitationes chemice de Wismutho, 1769. — ⁽⁶⁰⁾ GEOFFROY. Mém. Ac. 296-1753. — ⁽⁶¹⁾ LEWISS. Philosophical commerce of the arts, 509 et 575-1754. — ⁽⁶²⁾ LEMERY. Cours de chimie 106-1756. — ⁽⁶³⁾ D'ARCEZ. J. de médecine, juin 1775. — ⁽⁶⁴⁾ SAGE. Mém. Ac. 1780. — ⁽⁶⁵⁾ PELLETIER. An. Ch. (1)-13-121-1792. — ⁽⁶⁶⁾ BERGMANN. Opuscules 1785. — ⁽⁶⁷⁾ GUYTON. An. Ch. (1)-30-185-1797. — ⁽⁶⁸⁾ HAÛY. J. Min. 582-1797. — ⁽⁶⁹⁾ POUCHET. An. Ch. (1)-27-

anciens, mais, dans ce cas, il est bien certain qu'il était confondu par eux avec le plomb et l'étain. Les premiers traités dans lesquels on le trouve signalé remontent au commencement du xv^e siècle. Basile Valentin, en 1415, le signale en ces termes : « L'antimoine est le bâtard du plomb, de même que le bismuth, ou marcassite, est le bâtard de l'étain ». Dès le début du xvi^e siècle, il est décrit par Agricola comme bien connu en Allemagne; mais à cette époque son identité chimique est loin d'être déterminée. Agricola le regarde, il est vrai, comme un « métal particulier », mais c'est là une opinion tout à fait personnelle qui ne repose sur aucun fait expérimental démontré. Aussi jusque vers le milieu du xvii^e siècle, les hypothèses se succèdent-elles, mettant en relief, d'une façon frappante, la vie chimique si primitive de cette époque si voisine encore de la nôtre. Etmüller, en 1690, distingue trois espèces de plomb : le plomb proprement dit, l'étain et le bismuth, ce dernier étant celui qui approchait le plus de l'argent. Quoique pour Lémery (1707) le bismuth soit un métal particulier, il semble que pour ses contemporains le bismuth soit un corps complexe, car, en 1713, Poli nous apprend que c'est une espèce d'étain qui paraît composé « d'un sel minéral, d'un soufre grossier, de mercure, d'un peu d'arsenic et de beaucoup de terre ».

Déjà à cette époque on connaissait l'emploi pharmaceutique du sous-nitrate signalé par Lemery, et dans la pharmacopée se trouvent différentes recettes pour la préparation de cette substance, « qui renfermait de l'étain, de l'arsenic, du tartre et du nitre ».

Hellot, en 1737, s'élève contre ces données et rapporte que les fondeurs de minerai d'étain de la province de Cornouaille se servent du véritable bismuth pour rendre leur étain brillant, dur et sonore, et non de l'arsenic et des sels. Les travaux de Pott, de Geoffroy, très remarquables pour l'époque, firent quelque lumière sur le métal. L'étude de ses composés est encore plus récente et leur histoire ne fut esquissée qu'au début du xix^e siècle par les travaux de John Davy, de Lagerhjelm et de Sérullas. Les recherches plus récentes sont dues surtout à Schneider, Stromeyer, Jacquelin, Nicklès, Pattinson, Muir, Ditte, Carnot, V. Thomas et Rutten.

Préparation (46 à 81). — L'extraction du bismuth de ses minerais est une opération qui n'offre aucune difficulté. Des matières plus ou moins complexes où le bismuth se trouve à l'état natif, on peut l'extraire par simple fusion. Les minerais oxydés sont réduits avec une très grande facilité par le charbon. Les minerais sulfurés peuvent être traités directement par le fer comme les minerais d'antimoine, ou être au préalable oxydés par un grillage à l'air et réduits ensuite par du charbon.

99-1798. — (70) CLOUET. An. Ch. (1)-34-208-1800. — (71) HATCHETT. Ph. T. Roy. Soc. 26-1805. — (72) LAMPADIES. Méthode pratique pour analyser les minéraux in-8° 1805. — (73) CABET. J. Pharm. Ch. 1-46-1809. — (74) JOHN DAVY. Ph. T. Roy. Soc. 102-169-1812. — (75) LAGERHJELM. An. Ch. (1)-94-161-1815. — (76) CHADDET. An. Ch. Ph. (2)-5-142-1817; 8-115-1818; 9-397-1818. — (77) SERULLAS. An. Ch. Ph. (2)-38-518-1828. — (78) SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-20-418-1879; 23-75-1881. — (79) SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-44-25-1891. —

Le procédé d'extraction par simple fusion (*ressuage* ou *liqutation*) a été employé autrefois en Saxe sur une grande échelle. Aujourd'hui il est à peu près abandonné. La séparation du bismuth est toujours incomplète, et on ne saurait extraire, par cette méthode, le bismuth des sulfures et des oxydes, qui accompagnent presque toujours le bismuth natif.

Aujourd'hui, on opère la fusion totale du minerai mélangé avec des fondants appropriés; suivant les matières étrangères mélangées au bismuth natif (oxyde, sulfure, etc....), on ajoute à la masse un peu de charbon, du fer, ou même des scories provenant d'opérations antérieures.

Le bismuth oxydé ne se rencontre qu'exceptionnellement en quantités telles qu'on puisse les traiter isolément pour en retirer le bismuth. En général, il accompagne le bismuth natif et est traité en même temps que ce dernier. Quant aux minerais sulfurés, et principalement ceux provenant de Bolivie, on les grille le plus souvent pour les réduire ensuite. Le grillage s'effectue dans des fours à réverbère et dure à peu près 24 heures. Le produit du grillage est ensuite fondu avec 3 pour 100 de charbon environ et un mélange de chaux, de sel de soude et de spath fluor. Pour faciliter la réduction, on fond au rouge, avec une flamme réductrice, pendant les deux premières heures et on élève ensuite la température jusqu'au rouge blanc. La réduction est terminée quand toute la masse est parfaitement liquide (Valenciennes).

Indépendamment du bismuth métallique, on obtient dans cette opération une matte bismuthifère et une scorie. La matte, qui renferme la majeure partie des impuretés, retient encore de 5 à 8 pour 100 de bismuth qu'on en peut retirer par grillage et réduction successives.

La valeur assez élevée du bismuth a suscité de nombreux travaux pour la récupération de ce métal des produits métallurgiques qui en renferment de petites quantités. L'extraction peut se faire par voie sèche, et souvent, plus avantageusement, par voie humide. La méthode la plus employée consiste à transformer ces produits en nitrates ou chlorures (traitement par l'acide chlorhydrique, l'acide azotique ou l'eau régale). De ces solutions, on précipite le bismuth à l'état métallique au moyen du fer, ou simplement par dilution à l'état de sel basique. La séparation électrolytique du bismuth, proposée par Borchers, ne semble pas jusqu'ici avoir été appliquée industriellement.

Purification du bismuth. — Le bismuth produit comme nous l'avons dit n'est pas pur. Il renferme ou peut renfermer du plomb, de l'argent, du cuivre, de l'arsenic, du soufre, de petites quantités de fer, de l'antimoine, du tellure et, parfois, de l'étain, de l'or et même du thallium^(78 à 87).

La purification peut se faire soit par voie sèche, soit par voie humide

⁽⁸⁰⁾ SILL. Berg. Hütt. Zeit. 323-1864. — ⁽⁸¹⁾ THÜRACH. J. prakt. Chem. (2)-14-309-1876. — ^(81 a) ERIN. Pharm. J. (3)-3-581-1872-75; 6-381 et 501-(1875-76). — ⁽⁸²⁾ COAD. Pharm. J. (3)-6-384-(1875-1876). — ⁽⁸³⁾ GENTH. Am. J. Sc. (2)-27-247-1859. — ⁽⁸⁴⁾ FORBES. Ph. Mag. (4)-29-1-1885. — ⁽⁸⁵⁾ CLASSEN. J. prakt. Chem. (2)-44-411-1891. — ⁽⁸⁶⁾ BROWNEN. Ar. der Pharm. (3)-10-265-1877. — ⁽⁸⁷⁾ MATTHEY. Chem. N. 55-71-1887; 63-50-1891; 67-63-1895.

(⁸⁹ à ¹⁰¹ et ⁸¹). Par voie sèche, on a proposé l'emploi d'un mélange de carbonate et de chlorate de potasse, de carbonate de soude et de soufre, etc.; plus simplement encore, on utilise l'azotate de soude ou de potasse seul ou mélangé de chlorure de sodium ou de bichlorate de soude. On peut aussi purifier le métal par des cristallisations fractionnées, en le laissant refroidir lentement après l'avoir fondu. Par voie humide, les méthodes sont très variables et consistent le plus souvent à précipiter le bismuth sous une forme insoluble, quelquefois aussi à le séparer à l'état métallique.

Dans chaque cas, il faut choisir la méthode la plus convenable. C'est ainsi que la fusion avec 5 p. de CO^2Na^2 , 2 p. de NaCl , 2 p. de S; 1 p. de C convient très bien en présence de quantités notables de cuivre (séparation du cuivre à l'état de sulfure); il en est de même de la fusion du bismuth avec du sulfure de sodium, ou avec un mélange de 8 p. de KCy et de 5 p. de S.

La fusion avec du nitre élimine la majeure partie du soufre et de l'arsenic. On arrive aussi très facilement à éliminer le soufre par simple fusion avec du fer ou du charbon. L'élimination de l'arsenic se fait très bien en traitant le bismuth par un excès d'acide azotique, à chaud, et séparant l'arséniate du bismuth formé insoluble.

On arrive au même résultat en évitant au contraire un excès d'acide, en diluant avec de l'eau jusqu'à apparition d'un louche, en ajoutant de la soude et laissant digérer liqueur et précipité avec un excès de glycérine. La partie insoluble est séparée et la liqueur claire est additionnée à froid de glucose, filtrée et portée à l'ébullition. Celle-ci détermine la précipitation du bismuth à l'état métallique. A froid ou à température peu élevée, l'argent et le cuivre sont précipités, le premier à l'état métallique, le second à l'état d'oxydure. Quant à l'étain, il reste en solution.

La précipitation à l'état d'oxalate de bismuth convient pour la séparation du fer.

La cristallisation fractionnée du bismuth fondu permet de séparer rapidement la plus grande partie du plomb et de l'argent, ceux-ci passant dans les produits de queue.

Propriétés physiques. — Le bismuth natif n'est pas nettement cristallisé, mais par fusion et refroidissement, il se prend en gros cristaux rhomboédriques de $87^{\circ}40'$ (Rose) (¹⁰³). Les cristaux sont d'un blanc brillant avec des reflets rougeâtres très caractéristiques. Ils sont durs (¹⁰⁴),

— (⁸⁰) THURACH. J. prakt. Chem. (2)-**14**-509-1876. — (⁸¹) BERZÉLIUS et LAGERNIELM. J. Chem. Ph. Schweig. **17**-416-1816. — (⁸²) QUESNEVILLE. J. Pharm. Ch. **16**-554-1850. — (⁸³) WERTHER. J. prakt. Chem. **55**-227-1852. — (⁸⁴) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **96**-494-1855. — (⁸⁵) TAMM. Chem. N. **25**-85-1872. — (⁸⁶) BÖTTGER. Chem. Centr. Bl. **371**-1874. — (⁸⁷) SMITH. B. Soc. Ch. **27**-329-1877. — (⁸⁸) MÉHU. Polyt. J. Dingler **211**-187-1874. — (⁸⁹) LÖWE. Z. anal. Chem. **22**-498-1885. — (⁹⁰) WINCKLER. J. prakt. Chem. (2)-**23**-298-1881. — (^{90 a}) RUPP. Ar. der Pharm. **241**-435-1903. — (¹⁰¹) SPRING. An. Ch. Ph. (5)-**7**-194-1876. — (¹⁰²) VOYCEZ aussi BORNERS. Electrometallurgie. Paris. 1896. — (¹⁰³) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **77**-143-1849; J. prakt. Chem. **49**-162-1850. — (¹⁰⁴) RYDBERG. Z. ph. Chem. **33**-353. — (¹⁰⁵) DANIELL.

mais cassants. En prenant quelques précautions, on peut obtenir de très belles cristallisations ^(92 et 106).

Chauffé, le métal fond au voisinage de 270° ^(106 à 110 et 85). Le bismuth liquide reste très longtemps en surfusion; la solidification ne se produit qu'au voisinage de 260-261° ⁽¹¹²⁾. A haute température, il se volatilise, mais moins facilement que le cadmium ⁽¹¹⁶⁾. Cette volatilité est très nette au rouge clair ^(100 et 111); dans le vide, elle se produit déjà à 292° (Demarçay ⁽¹¹⁵⁾). Le produit distillé se présente sous forme d'une masse compacte d'un blanc rougeâtre ⁽¹¹⁴⁾; sa vapeur incandescente est d'un bleu légèrement verdâtre ⁽¹¹⁵⁾. La température d'ébullition du métal est très élevée. Carnelley et William donnent 1090-1600 ⁽¹¹⁷⁾, chiffres qu'il faut vraisemblablement rectifier (1490 ou 1590-1600), puisque Biltz et Meyer ont constaté que l'ébullition ne se produisait pas encore à 1450 ⁽¹¹⁸⁾, [voyez aussi Krafft ^(118 a)]. Pour la volatilisation sous l'influence des décharges électriques, voyez Wright ⁽¹²⁰⁾.

Le bismuth est un métal lourd; $D = 9,825$ ^(119 et 121-122). Au moment de sa fusion, il se contracte d'une façon notable: si, dans un long tube de verre, on aspire du bismuth fondu, il arrive fréquemment qu'au moment de la prise en masse, le tube soit brisé ⁽¹²⁴⁾. Le phénomène n'est pas dû à la présence d'impuretés dans le métal, comme le croyaient certains auteurs ⁽¹²⁵⁾. D'après Chandler, Roberts et Wrighton la densité du métal fondu est de 10,055 (pour Bi solide 9,82). [Comparer Playfair et Joule ⁽¹²³⁾]. Si l'on refroidit très rapidement le métal en fusion, la densité, observée après refroidissement, est plus faible que celle du métal cristallisé. Deville ⁽¹²⁶⁾ a trouvé ainsi 9,677 au lieu de 9,955 (densité observée pour le bismuth cristallisé) Le métal fondu présente du reste une densité anormale: cette densité est maxima au voisinage de 270 (Lüdeking) ^(127 et 129 à 153).

La densité de vapeur du bismuth entre 1600 et 1700° est de 11,985 (calculée pour Bi, 7,2; pour Bi², 14,4) ⁽¹¹⁸⁾. La densité du métal distillé est de 9,78143 entre 4 et 20° ⁽¹¹⁴⁾.

D'après Spring ^(134 et 138), en soumettant à une pression de 6000 atmosphères du bismuth en poudre, on obtient un bloc identique à ceux obtenus par fusion et qui montre, lorsqu'on le casse, la cassure cristalline

AN. CH. PH. (2)-2-291-1816. — ⁽¹⁰⁷⁾ RUDBERG. Jahresb. 1847-1848. — ⁽¹⁰⁸⁾ ERMAN. AN. PH. CHEM. POGG. 20-285-1850. — ⁽¹⁰⁹⁾ RIEMSDYK. CHEM. N. 20-52-1869. — ⁽¹¹¹⁾ SCHÜLLER. Jahresb. 1850-1884. — ⁽¹¹²⁾ LÜDEKING. N. Rd. 4-244. — ⁽¹¹⁵⁾ DEMARÇAY. C. R. 95-183-1882. — ⁽¹¹⁴⁾ KAHLBAUM, ROTH et SIEDLER. Z. anorg. Chem. 29-292-1902. — ⁽¹¹⁵⁾ DUDLEY. Am. Chem. J. 14-185-1892. — ⁽¹¹⁶⁾ CHAUBET. AN. CH. PH. (2)-9-597-1818. — ⁽¹¹⁷⁾ CARNELLEY et WILLIAM. J. Chem. Soc. 35-565-1879. — ⁽¹¹⁸⁾ BILTZ et MEYER. Ber. Chem. Gesell. 22-725-1889. — ^(118 a) KRAFFT. Ber. Chem. Gesell. 36-1690-1905. — ⁽¹¹⁹⁾ POUCHET. AN. CH. 27-99-1798. — ⁽¹²⁰⁾ WRIGHT. Am. J. Sc. (5)-13-49-1877. — ⁽¹²¹⁾ ROSE. AN. PH. CHEM. POGG. 110-425-1860. — ⁽¹²²⁾ CHANDLER, ROBERTS et WRIGHTON. AN. CH. PH. (5)-30-275-1885. — ⁽¹²³⁾ PLAYFAIR et JOULE. Mém. Chem. Soc. 3-57-1846. — ⁽¹²⁴⁾ BÖTTGER. Chem. Centr. Bl. 522-1874. — ⁽¹²⁵⁾ ROSK. J. prakt. Chem. 66-189-1855. — ⁽¹²⁶⁾ DEVILLE. C. R. 40-769-1855. — ⁽¹²⁷⁾ LÜDEKING. AN. PH. CHEM. WIEDM. 34-21-1888. — ⁽¹²⁸⁾ VINCENZI. AN. PH. CHEM. WIEDM. B. 11-250-1887. — ⁽¹²⁹⁾ MARX. Chem. Centr. Bl. 451-1878. — ⁽¹³⁰⁾ TRIBE. J. Chem. Soc. 21-71-1868. — ⁽¹³²⁾ KAYSER. Ber. Chem. Gesell. 2-509-1869. — ⁽¹³³⁾ TOEPLER. AN. PH. CHEM. WIEDM. 53-545. — ⁽¹³⁴⁾ SPRING. AN. CH. PH. (5)-22-184-1881. — ⁽¹³⁸⁾ JANNEZ. B. Soc. Ch. 41-115-

du métal fondu. Quoique ces expériences aient été discutées par Jannetaz ⁽¹³⁵⁾ [comparer Friedel ⁽¹³⁷⁾], le bismuth ainsi obtenu paraît avoir une densité d'autant plus faible que la pression à laquelle il a été soumis est plus considérable.

Voici les chiffres rapportés par Scheerer et Marchand ⁽¹⁵⁶⁾ :

Pression ordinaire.	50 000 kilogrammes.	75 000 kilogrammes.	100 000 kilogrammes.
D = 9,783	9,779	9,675	9,556

Le coefficient de dilatation au voisinage de 40° est de 0,00001621 suivant l'axe et de 0,00001208 perpendiculairement à l'axe (Fizeau) ^(127 et 135 et 139-140). La chaleur spécifique entre 20 et 48° est, d'après Regnault, 0,05084 ^(108 et 141 à 143); d'après Kopp, 0,0505 : les déterminations de Kahlbaum, Roth et Siedler sur le bismuth distillé ont donné le même nombre 0,05055 ⁽¹⁴⁴⁾.

La conductibilité du bismuth pour la chaleur et l'électricité est faible. En supposant la conductibilité de l'argent égale à 100, la conductibilité calorifique est de 1,8, la conductibilité électrique de 1,19 ^(144 à 147). D'après Jannetaz ⁽¹⁴⁸⁾, la conductibilité pour la chaleur est plus grande dans la direction normale à l'axe que dans la direction parallèle à l'axe. Matteucci ⁽¹⁴⁹⁾, bien avant ce savant, avait signalé le phénomène, non seulement pour la conductibilité calorifique, mais aussi pour la conductibilité électrique. [Comparer Perrot ^(147 a)].

Le bismuth est diamagnétique (Becquerel) ⁽¹⁵⁰⁾. Voyez aussi pour les propriétés magnétiques du bismuth et pour le phénomène de Hall ^(151 à 153); pour le spectre du bismuth ^(160 à 165 a).

Verneuil ^(166 a) a reconnu que la présence de quelques dix-millièmes de bismuth dans le sulfure de calcium coïncidait avec un maximum de phosphorescence de ce corps.

Propriétés chimiques. — Le bismuth ne se combine pas à

1884. — ⁽¹⁵⁶⁾ MARCHAND et SCHEERER. J. prakt. Chem. **27**-195-1842. — ⁽¹³⁷⁾ FRIEDEL. B. Soc. Ch. **40**-526-1883. — ⁽¹⁵⁸⁾ SPRING. B. Soc. Ch. **40**-525-1885. — ⁽¹⁵⁹⁾ KOPP. An. Ch. Ph. (3)-**34**-359-1852. — ⁽¹⁴⁰⁾ FIZEAU. C. R. **68**-1125-1869. — ⁽¹⁴¹⁾ KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. suppl. **3**-290-(1864-65). — ⁽¹⁴²⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-**73**-5-1840. — ⁽¹⁴³⁾ BÉDE. Acad. Bruxelles. Mém. couronné. **27**-1-1856. — ⁽¹⁴⁴⁾ WIEDEMANN et FRANZ. An. Ph. Chem. Pogg. **89**-1-1853. — ⁽¹⁴⁵⁾ LENZ. An. Ph. Chem. Pogg. **44**-546-1858. — ⁽¹⁴⁶⁾ MATHIESSEN. An. Ph. Chem. Pogg. **103**-428-1858. — ⁽¹⁴⁷⁾ MATHIESSEN. An. Ph. Chem. Pogg. **115**-381-1862. — ^(147 a) PERROT. C. R. **136**-1246-1903. — ⁽¹⁴⁸⁾ JANNETAZ. An. Ch. Ph. (4)-**29**-39-1875. — ⁽¹⁴⁹⁾ MATTEUCCI. An. Ch. Ph. (3)-**43**-467-1855; C. R. **40**-541 et 915-1855; **42**-1153-1856. — ⁽¹⁵⁰⁾ BECQUEREL. An. Ch. Ph. (5)-**12**-41-1877. — ⁽¹⁵¹⁾ FARADAY. Ph. Mag. (3)-**35**-75-1849. — ⁽¹⁵²⁾ FARADAY. An. Ph. Chem. Pogg. **70**-37-1847. — ⁽¹⁵³⁾ BECQUEREL. An. Ch. Ph. (3)-**44**-225-1855. — ⁽¹⁵⁴⁾ HERION. C. R. **98**-1257-1884. — ⁽¹⁵⁵⁾ LEDUC. J. Phys. (2)-**3**-133-1884. — ⁽¹⁵⁶⁾ RIGHI. J. Phys. (2)-**2**-512-1885 et **3**-127-1884. — ⁽¹⁵⁷⁾ CHRISTIE. An. Ph. Chem. Pogg. **103**-577-1858. — ⁽¹⁵⁸⁾ ST. MEYER. An. Ph. Chem. Wiedm. **68**-324-1899. — ⁽¹⁵⁹⁾ MATTEUCCI. An. Ch. Ph. (5)-**56**-190-1859. — ⁽¹⁶⁰⁾ THALEN. An. Ch. Ph. (4)-**18**-235-1869. — ⁽¹⁶¹⁾ MASCART. An. Scient. de l'Ecole normale **1**-219-1864. — ⁽¹⁶²⁾ GOUV. An. Ch. Ph. (5)-**18**-100-1879. — ⁽¹⁶³⁾ HARTLEY. Chem. N. **67**-279-1893. — ⁽¹⁶⁴⁾ BECQUEREL. C. R. **99**-374-1884. — ⁽¹⁶⁵⁾ VAN AUDEL. Z. ph. Chem. **30**-565-1899. — ^(165 a) L. LOWNDS. An. Ph. Chem. (4)-**6**-146-1901. — ⁽¹⁶⁶⁾ MEURER. Ar. der Pharm. (2)-**36**-53-1851. — ^(166 a) VERNEUIL. C. R. **103**-600-

l'hydrogène. Même l'hydrogène naissant n'est pas susceptible de fournir d'hydruure, comme il le fait avec l'antimoine et l'arsenic ⁽¹⁶⁶⁻¹⁶⁷⁾.

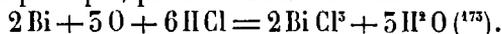
Les halogènes se combinent facilement au bismuth; le fluor ne l'attaque que superficiellement (Moissan); le chlore, lorsqu'il est bien sec, ne ternit le métal qu'après un contact prolongé ⁽¹⁶⁸⁾. Avec le chlore imparfaitement desséché, la combinaison a lieu le plus souvent avec dégagement de lumière. Il se combine au brome plus difficilement que ne le fait l'antimoine. Fondu avec l'iode, il se transforme en iodure.

Chauffé au contact de l'air, le bismuth se recouvre rapidement d'une couche grise de sous-oxyde (Thomson) ⁽¹⁶⁹⁾. A la température ordinaire, l'oxydation ne se produit que d'une façon très lente ⁽¹⁷⁰⁾ et donne naissance à une couche superficielle d'oxyde présentant souvent des irisations remarquables. En présence de l'eau, l'oxydation est plus facile; le métal se recouvre d'une couche d'oxyde hydraté bien cristallisé ⁽¹⁷³⁾.

L'ozone, suivant Schönbein, fournit de l'acide bismuthique ⁽¹⁷¹⁾.

Avec le soufre, le sélénium ⁽¹⁷²⁾ et aussi le tellure, la combinaison se produit aisément par fusion des deux constituants. D'après Spring, la combinaison prend naissance avec le soufre par simple compression du mélange. Ni le phosphore, ni l'azote ne se combinent au bismuth [Pelletier ⁽¹⁷⁵⁾, Vigier ⁽¹⁷⁴⁾]. Le bismuth ne dissout pas le carbone (Moissan) ^(174 a). Vigouroux, en opérant entre des limites de température très étendues, n'a pu réaliser directement la combinaison avec le silicium ⁽¹⁷⁶⁾.

L'acide chlorhydrique liquéfié ne le dissout pas [comparer Heintz ⁽¹⁷⁷⁾]: après un contact de 3 jours le métal a conservé tout son brillant (Gore) ⁽¹⁷⁶⁾. Avec l'hydracide dissous, la dissolution ne s'effectue qu'en présence de l'oxygène atmosphérique, par suite de la réaction



La vapeur d'eau est décomposée au rouge blanc (Regnault) ⁽¹⁸⁰⁾.

L'acide sulfureux en solution n'attaque que difficilement le bismuth avec formation de trace de sulfure ⁽¹⁷⁹⁾. L'acide sulfurique concentré et froid le dissout à peine, mais à chaud l'attaque est assez facile et donne du sulfate de bismuth et de l'anhydride sulfureux.

L'ammoniaque liquide, de même que l'ammoniaque dissous ou gazeux, est sans action. [Voyez entre autres: Gore ⁽¹⁸¹⁾].

Le bismuth est passif dans l'acide azotique de densité 1,54. Cette passivité paraît être due au peu de solubilité du nitrate, formé au début, dans l'acide azotique concentré. Avec l'acide de densité 1,40, l'attaque se

1886. — ⁽¹⁶⁷⁾ SCHLOSSBERGER et FRESSENIUS. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **51**-414-1844. — ⁽¹⁶⁸⁾ COWPER. *Chem. N.* **47**-70-1883; *J. Chem. Soc.* **63**-154-1895. — ⁽¹⁶⁹⁾ THOMSON. *Proc. Glasgow. Ph. Soc.* **4**(1841-42). — ⁽¹⁷⁰⁾ PATERA. *Polyt. J. Dingler* **153**-425-1859. — ⁽¹⁷¹⁾ SCHÖNBEIN. *J. prakt. Chem.* **93**-59-1864. — ⁽¹⁷²⁾ SNERPENBERG. *Chem. Centr. Bl.* **643**-1889. — ⁽¹⁷³⁾ PELLETIER. *An. Ch.* (1)-**13**-130-1792. — ⁽¹⁷⁴⁾ VIGIER. *B. Soc. Chim.* **5**-1861. — ^(174 a) MOISSAN. *C. R.* **122**-1462-1896. — ⁽¹⁷⁵⁾ VIGOUROUX. *An. Ch. Ph.* (7)-**12**-155-1897. — ⁽¹⁷⁶⁾ GORE. *Ph. Mag.* (4)-**29**-546-1865. — ⁽¹⁷⁷⁾ HEINTZ. *An. Ph. Chem. Pogg.* **63**-59-1844. — ⁽¹⁷⁸⁾ DITTE et METZNER. *An. Ch. Ph.* (6)-**29**-389-1893; *C. R.* **115**-1505-1892. — ⁽¹⁷⁹⁾ GEITNER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **129**-550-1864. — ⁽¹⁸⁰⁾ REGNAULT. *An. Ch. Ph.* (2)-**62**-549-1856. — ⁽¹⁸¹⁾ GORE. *Proc. T. Roy.*

produit déjà très bien, en même temps que le métal se recouvre d'une pellicule noirâtre qui ne serait autre, d'après certains auteurs, que du carbone non oxydé (impuretés du bismuth) ⁽¹⁸²⁾. Si la dilution devient trop grande, l'attaque ne se produit plus (densité minima 1,108) ⁽¹⁸³⁻¹⁸⁴⁾. Avec un acide de concentration moyenne, la dissolution se fait avec une extrême violence.

Le sodammonium fournit du bismuthure de sodium BiNa^5 ⁽¹⁸⁵⁾. La combinaison prend du reste naissance directement en chauffant ensemble le mélange des constituants ⁽¹⁸⁶⁾. Les chlorures métalliques au maximum attaquent aussi dans des conditions convenables le bismuth métallique ⁽¹⁸⁸⁻¹⁸⁹⁾. Dès 1713, Poli avait observé la formation d'un beurre de bismuth en chauffant une partie de bismuth avec deux parties de bichlorure de mercure.

Modifications allotropiques. — Bismuth amorphe. — En chauffant du bismuth pur, cristallisé au rouge vif, dans un courant d'azote, on obtient des vapeurs verdâtres qui se condensent dans les parties froides, sous forme d'une poussière grisâtre amorphe dont le point de fusion est de 410° . Cette poudre amorphe renferme 0,4 d'oxygène pour 100 et est extrêmement sensible à l'action de tous les réactifs : $D = 9,485$. Nous devons faire remarquer ici que ces données paraissent sujettes à caution, car le bismuth cristallisé employé, supposé pur, fondait à 247° au lieu de 270° ⁽¹⁹⁰⁾.

Bismuth colloïdal. — Le bismuth colloïdal paraît prendre naissance dans l'action du chlorure stanneux sur les sels de bismuth, en liqueur alcaline, dans des conditions déterminées. Toutefois, comme les travaux à ce sujet sont fort nombreux et que la plupart d'entre eux ont pour but principal des discussions sans cesse renouvelées sur l'existence ou la non-existence du protoxyde de bismuth, Bi^2O^2 , et même d'une façon générale des composés halogènes du type Bi^2X^4 , nous renverrons, pour la bibliographie, au sous-oxyde (voyez aussi ci-dessous). D'après Vanino, le bismuth colloïdal s'obtient en décomposant 2 grammes de tartrate de bismuth dissous dans 600 cc. d'une solution de tartrate de potasse renfermant un excès d'acide tartrique et ajoutant 1 gr. 5 de chlorure d'étain (Sn Cl^2) dissous dans la potasse ^(191 et 191 b).

Bismuth pyrophorique. — Thibault a obtenu du bismuth pyrophorique en décomposant, dans le vide, en tube scellé, vers 550° , du mélange de bismuth; on prépare ainsi une poudre noire formée de carbone et de bismuth très divisée, qui, traitée dans le tube même où elle a été préparée, n'est attaquée que très lentement par l'acide chlorhydrique et très vivement par l'acide azotique. Projetée dans l'air, elle s'enflamme spon-

Soc. 21-140-1873. — ⁽¹⁸²⁾ HELDT. J. prakt. Chem. 90-261-1865. — ⁽¹⁸³⁾ MONTMARTINI. Gazzet. ch. ital. (1)-22-384-1892. — ⁽¹⁸⁴⁾ MILLON. C. R. 14-905-1842. — ⁽¹⁸⁵⁾ JOANNIS. C. R. 114-585-1892. — ⁽¹⁸⁶⁾ LEBEAU. C. R. 130-504-1900. — ⁽¹⁸⁷⁾ SPRING. B. Soc. Ch. 39-644-1883. — ⁽¹⁸⁸⁾ POLI. Mém. Ac. 40-1715. — ⁽¹⁸⁹⁾ SCHIELD. Chem. Centr. Bl. 1166-1888. — ⁽¹⁹⁰⁾ HERARD. C. R. 108-293-1889. — ⁽¹⁹¹⁾ VANINO. Pharm. Centr. Halle 40-276-1899. — ^(191 a) THIBAUT. B. Soc. Chim. (3)-31-156-1904. — ^(191 b) Pharmaz. Zeit. 48-594-1903. —

lanément en donnant d'épaisses fumées jaunes dues à la formation d'oxyde de bismuth^(191a).

Caractères et analyses. — Le bismuth semble former deux séries de sels distincts, correspondant aux deux oxydes, Bi^2O^2 et Bi^2O^3 (sels de protoxyde et de sesquioxyde).

Les seuls composés que l'on connaisse correspondant au protoxyde Bi^2O^2 , sont le bichlorure, le bibromure, le biiodure et le sulfure Bi^2S^2 . Que ces composés représentent des composés bien définis, ou seulement des dissolutions de bismuth dans les composés du type Bi X^3 , leur histoire analytique peut se résumer en quelques mots : ils ne sont pas stables et, en toutes circonstances, action de l'eau, des acides, des alcalis, action de la chaleur, ils tendent à se dédoubler en bismuth métallique et composé appartenant à la série Bi X^3 . Au point de vue analytique, ils sont complètement assimilables à des mélanges.

Les sels correspondant à l'oxyde Bi^2O^3 sont stables et caractérisés par leur facile dissociation au contact de l'eau. Cette facile dissociation a pour résultat la mise en liberté d'acide et la formation de sels basiques définis. Le produit brut de décomposition d'un sel par l'eau est, dans la plupart des cas, un mélange de plusieurs composés définis par suite de ce seul fait que la dissociation se trouve entravée par l'acide produit dès le début de la décomposition. Aussi ne doit-on pas s'étonner que l'analyse de tels précipités ait conduit à des compositions extrêmement variées.

Contrairement à ce qui se produit avec les sels d'antimoine, l'acide tartrique n'empêche pas la dissociation des sels de bismuth.

La méthode la plus sensible pour la recherche du bismuth est basée sur la formation de sous-oxyde (ou de bismuth colloïdal) qu'on observe en traitant les solutions de bismuth par un sel stanneux. Le mieux est de préparer une solution alcaline (KOH) renfermant 12 grammes d'acide tartrique et 4 grammes de SnCl^2 hydraté. A la liqueur dans laquelle on doit rechercher le bismuth, on ajoute successivement de l'acide tartrique en excès, de la potasse et de la liqueur de chlorure stanneux. Le précipité ou la coloration noire ainsi obtenue permet de retrouver 1 partie de bismuth dans 20 000 parties d'eau⁽¹⁹²⁻¹⁹³⁾.

La transformation en iodure par voie sèche est d'une bonne sensibilité : on chauffe la substance en poudre avec de l'iodure de potassium et du soufre sur le charbon. Il se produit un enduit d'iodure de bismuth d'un rouge écarlate⁽¹⁹⁴⁻¹⁹⁵⁾. Un grand nombre de réducteurs permettent de séparer le bismuth à l'état métallique de ses solutions acides ou alcalines. En solutions acides, on peut employer certains métaux tels que le magnésium^(195a-196), le zinc, le cadmium, le fer, l'étain, le cuivre^(205 et 197) ou certains corps tels que l'acide hypophosphoreux^(200-201 et 198).

(192) VITALI. *Boll. Chim. Farm.* **38**-665-1899. — (193) MUTI. *Chem. N.* **35**-176-1877; *J. Soc. Chem.* **32**-45-1877. — (194) KOBELL. *Z. anal. Chem.* **11**-311-1872. — (195) WARWINSKY. *Jahrb. Chem. Ph. Schweig.* **N. 40**-158-1873. — (195a) COMMAILLE. *C. R.* **63**-556-1866. — (196) SEURBERT et SCHWIDT. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **267**-218-1892. — (197) FISCHER. *An. Ph. Chem.*

En solution alcaline, la formaldéhyde donne de bons résultats ⁽²⁰⁵⁾.

D'après Field, l'iodure de plomb peut servir à décèler des traces de bismuth : si l'on ajoute de l'iodure de potassium à une solution renfermant un sel de plomb et une très petite quantité de bismuth, l'iodure de plomb se précipite avec une couleur beaucoup plus foncée que l'iodure ordinaire ⁽²⁰²⁾.

Une autre réaction très sensible pour la recherche du bismuth est basée sur la fluorescence que certains de ses sels, le sulfate par exemple, communiquent à un grand nombre de corps sous l'influence de l'effluve électrique. [Voy. Lecoq de Boisbaudran ⁽²⁰⁴⁾.]

Mentionnons encore les réactions observées avec les principaux réactifs :

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate d'oxyde, insoluble dans l'acide tartrique. Chauffé au contact de la solution, il se déshydrate en devenant jaune et cristallisé.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc volumineux de carbonate basique, insoluble dans un excès de réactif, insoluble aussi dans le cyanure de potassium.

Carbonate de baryte. — Précipitation de carbonate basique à froid ; tout le bismuth est précipité après un contact suffisant.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate, presque insoluble dans l'acide azotique étendu.

Bichromate de potassium. — Précipité jaune, facilement soluble dans l'acide azotique étendu, insoluble dans la potasse.

Iodure de potassium. — Précipité brunâtre, soluble dans un excès de réactif en rouge brun. — En se plaçant dans des conditions particulières, cette réaction est très sensible. Stone a pu ainsi décèler 0 gr. 00001 de bismuth dans 10 centimètres cubes de solution ⁽²⁰⁶⁾.

Hydrogène sulfuré et sulfures alcalins. — Précipité noir de sulfure, insoluble dans les acides étendus, les alcalis, les sulfures alcalins et le cyanure de potassium. L'acide azotique bouillant le décompose facilement.

Les solutions fortement acides ne précipitent par l'hydrogène sulfuré qu'après dilution.

L'hyposulfite de soude à chaud et en présence de l'acide chlorhydrique précipite tout le bismuth à l'état de sulfure ⁽²⁰⁷⁾.

Au chalumeau, les sels de bismuth, mêlés à de la soude ou à du cyanure de potassium, se réduisent, en flamme réductrice, avec formation de grains de bismuth cassants, en même temps que se produit sur le charbon un léger enduit d'oxyde, orangé à chaud, jaune à froid.

Pogg. 3-497-1826. — ⁽¹⁹⁸⁾ VANINO. Ber. Chem. Gesell. 30-2001-1897. — ⁽¹⁹⁹⁾ ROUSSIN. J. Pharm. Ch. (4)-3-415-1866. — ⁽²⁰⁰⁾ THELE. An. Chem. Pharm. Lieb. 265-55-1891. — ⁽²⁰¹⁾ MUTHMANN et MAWROW. Z. anorg. Chem. 13-209-1896. — ⁽²⁰²⁾ FIELD. Chem. N. 35-176-1877. — ⁽²⁰³⁾ VANINO et TREUBERT. Ber. Chem. Gesell. 31-1503-1898. — ⁽²⁰⁴⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 103-629 et 1064-1880 ; 104-1680-1887 ; 105-45 et 206-1887. — ⁽²⁰⁵⁾ REINSCH. J. prakt. Chem. 24-248-1841. — ⁽²⁰⁶⁾ STONE. J. Soc. chem. Ind. 6-416-1887. — ⁽²⁰⁷⁾ VOHL.

La recherche particulière du bismuth en présence de différents métaux a été poursuivie par nombre de savants ^(208 à 214).

Au point de vue quantitatif, la méthode la plus employée consiste à peser le bismuth sous forme d'oxyde en le précipitant à l'état de sulfure ⁽²¹⁵⁾, de carbonate ou d'oxyde. Plus rarement on le dose sous forme de chromate, d'arséniate ⁽²¹⁶⁾, d'oxychlorure ou de nitrate basique ⁽²¹⁷⁾. La précipitation et la pesée sous forme de bismuth métallique donnent aussi de bons résultats; comme agent de réduction, on doit employer de préférence l'acide hypophosphoreux ⁽²⁰¹⁾ en milieu acide, ou la formaldéhyde en milieu alcalin ⁽¹⁰⁰⁾. Récemment Rupp a proposé la précipitation sous forme d'iodate.

Le dosage électrolytique du bismuth est assez facile ^(218 à 221, 221 a, b, c).

Pour le dosage volumétrique, on peut employer la précipitation par un excès de liqueur titrée de chromate ou la précipitation par un excès de liqueur titrée d'oxalate de potassium ^(222 à 226). Tout le bismuth est précipité: on titre l'excès de liqueur ajoutée. On peut encore employer la précipitation à l'état d'arséniate ou de phosphate avec titrage de l'excès d'acide employé par la liqueur d'urane ⁽²²⁷⁻²²⁹⁾. D'après Reichard, on arriverait aussi à de bons résultats en transformant le bismuth en anhydride bismuthique Bi^2O^5 , qu'on réduit par un excès d'une liqueur d'acide arsénieux titrée. L'excès d'acide employé est ensuite déterminé au permanganate ⁽²³⁰⁾.

Les autres méthodes ont été indiquées par Rose ⁽²³¹⁾ et par Buisson et Ferray ⁽²³²⁾.

Poids atomique. — La première bonne détermination est celle de Schneider ^(236 et 245-244).

H = 1 O = 15,06	AUTEUR.	DATE.	NATURE DE LA DÉTERMINATION.
207,995	Schneider ⁽²³⁶⁾ .	1851	Transformation de Bi en Bi^2O^5 .
210,07	Dumas ⁽²³⁷⁾ .	1859	Analyse de BiCl^3 .
211,58	Muir ⁽²³⁸⁾ .	1881	Analyse gravimétrique de BiCl^3 .
209,35	Id.	1881	— volumétrique de BiCl^3 .
207,33	Löwe ⁽²³⁹⁾ .	»	Transformation de Bi en Bi^2O^5 .
208,38	Classen ⁽²⁴⁰⁾ .	1890	Id.
208,16	Marignac ⁽²⁴¹⁾ .	1884	Transformation de Bi^2O^5 en sulfate.
207,53	Schneider ⁽²⁴²⁾ .	1894	Transformation de Bi en Bi^2O^5 .
207,90	Adic ^(243 a) .	1905	Analyse de BiCl^3 .

An. Chem. Pharm. Lieb. **96-241-1855**. — ⁽²⁰⁸⁾ ILES. Chem. N. **34-16-1876**. — ⁽²⁰⁹⁾ CHAPMAN. Ph. Mag. (5)-**2-459-1876**. — ⁽²¹⁰⁾ CORNWALL. Chem. N. **26-150-1872**. — ⁽²¹¹⁾ GUYARD. C. R. **97-673-1884**. — ⁽²¹²⁾ LÉGER. B. Soc. Ch. (2)-**50-91-1886**. — ⁽²¹³⁾ BERTRAND. C. R. **83-854-1877**. — ⁽²¹⁴⁾ POLLACI. Pharm. Post. **31-509-1898**; Gazzet. ch. ital. (1)-**28-391-1898**. — ⁽²¹⁵⁾ LÖWE. J. prakt. Chem. (1)-**77-73-1859**. — ⁽²¹⁶⁾ SALKOWSKY. J. prakt. Chem. **104-172-1868**. — ⁽²¹⁷⁾ LÖWE. J. prakt. Chem. **74-341-1858**. — ⁽²¹⁸⁾ RICHE. An. Ch. Ph. (5)-**13-523-1878**. — ⁽²¹⁹⁾ BALACHOWSKY. C. R. **131-179-1900**. — ⁽²²⁰⁾ THOMAS et SMITH. Am. Chem. J. **5-**

Valence. — Le bismuth est en général trivalent; mais sa pentavalence est aussi certaine que celle de l'antimoine, par suite de l'existence de combinaisons organiques telles que $\text{Bi Br}^2(\text{CIP})^5$ ⁽²²⁵⁾.

Applications. — Le bismuth est un métal cher, ce qui limite ses applications. La majeure partie est utilisée pour la préparation du sous-nitrate de bismuth, employé en quantité toujours croissante en thérapeutique. De petites quantités de métal sont employées pour la préparation de différents alliages industriels et pour la construction des piles thermo-électriques. On l'a préconisé pour recouvrir électrolytiquement la surface des métaux facilement oxydables, le cuivre par exemple.

Bismuth radioactif (Polonium). — Sous le nom de polonium, P. Curie et Mme S. Curie ont décrit une substance radioactive se rapprochant par ses propriétés du bismuth (bismuth radioactif). Les propriétés de cette substance, peu connue du reste, sont, d'une façon générale, les mêmes que celle du radium auquel nous renvoyons ^(534 à 539).

P. Curie et Mme S. Curie l'ont isolé sous forme de sulfure dans le traitement de la pechblende par les acides. La dissolution obtenue, traitée par l'hydrogène sulfuré, fournit un précipité radio-actif renfermant du plomb, du cuivre, de l'arsenic et de l'antimoine; le thorium et l'uranium restant en solution. Pour enrichir le précipité en substance radioactive, on épuise par le sulfhydrate d'ammoniaque (séparation de l'antimoine et de l'arsenic). La partie insoluble est alors dissoute dans l'acide azotique et la solution débarrassée du plomb par l'acide sulfurique. Le sulfate précipité entraîne mécaniquement de la substance radioactive dont on peut le débarrasser en grande partie par des lavages à l'acide sulfurique étendu. La matière radioactive se trouve du reste presque entièrement en solution avec le cuivre et le bismuth, et comme ce dernier peut en être précipité complètement par addition d'ammoniaque, la séparation du bismuth et de la substance radioactive ne peut être faite; cependant on peut effectuer un enrichissement de la matière, soit en dissolvant les sulfures dans l'acide azotique et précipitant par l'eau, soit en chauffant les sulfures dans le vide vers 700°. Dans le premier cas, les parties les plus

- 114-1885. — ⁽²²¹⁾ SMITH et KNERR. Am. Chem. J. **8**-206-1886. — ^(221 a) LUCKROW. Z. anal. Chem. **26**-9-1887. — ^(221 b) MOORE. Chem. N. **53**-209-1886. — ^(221 c) RÜDORFF. Z. angew. Chem. **5**-199-1892. — ^(221 d) KALLOSK. Chem. N. **81**-271-1900. — ⁽²²²⁾ MUIR. J. Chem. Soc. **31**-658-1877. — ⁽²²⁵⁾ MUIR. J. Chem. Soc. **29**-483-1876. — ⁽²²⁴⁾ REISS. Ber. Chem. Gesell. **14**-1172-1881. — ⁽²²⁵⁾ MUIR et ROBES. J. Soc. Chem. **41**-1-1882. — ⁽²²⁶⁾ MUIR. J. Chem. Soc. **33**-70-1878. — ⁽²²⁷⁾ KUHARA. Ber. Chem. Gesell. **13**-959-1880. — ⁽²²⁸⁾ MUIR. J. Chem. Soc. **32**-674-1877. — ⁽²²⁹⁾ CHANCELL. C. R. **50**-416-1860. — ⁽²³⁰⁾ REICHARD. Z. anal. Chem. **38**-100-1899. — ⁽²³¹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **91**-104-1854. — ⁽²³²⁾ BUISSON et FERRAY. B. Soc. Ch. (2)-**20**-504-1873. — ⁽²³³⁾ LAGERHELM. An. Ch. (1)-**94**-161-1815. — ⁽²³⁶⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. **82**-503-1851. — ⁽²³⁷⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-**55**-176-1859. — ⁽²³⁸⁾ MUIR. Chem. N. **44**-256-1881. — ⁽²³⁹⁾ LÖWE. Z. anal. Chem. **22**-498-1885. — ⁽²⁴⁰⁾ GLASSEN. Ber. Chem. Gesell. **23**-938-1890. — ⁽²⁴¹⁾ MARIIGNAC. Ar. Sc. ph. nat. (3)-**10**-5 et 195-1885. — ⁽²⁴²⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-**50**-461-1894. — ^(242 a) ADIE. Proc. Camb. Phil. Soc. (3)-**12**-179-1905. — ⁽²⁴³⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-**42**-555-1890. — ⁽²⁴⁴⁾ BAYLEY. J. Chem. Soc. **51**-676-1887. — ⁽²⁴⁵⁾ MICHÉLIS. Ber. Chem. Gesell. **20**-52-1887. — ^(245 a) DE-

solubles dans l'acide azotique sont les moins actives, et de ces solutions azotiques les premières portions, précipitées par l'eau, renferment une plus grande quantité de corps radioactif. Dans le deuxième cas, le sulfure de bismuth reste dans les parties les plus chaudes, tandis que le sulfure radioactif se dépose dans les parties qui se trouvent chauffées vers 250-300°.

On peut pousser l'enrichissement de la substance jusqu'à l'obtention d'une matière possédant environ 800 fois l'activité de l'uranium.

Les recherches récentes tendent à faire admettre dans le bismuth radioactif la présence d'un métal particulier (polonium). Marekwald, en électrolysant une solution de chlorure actif, a pu constater que la partie active se déposait la première. En abandonnant par exemple une solution chlorhydrique d'oxychlorure pendant 2 jours en présence d'un bâton de bismuth, on obtient sur ce dernier un enduit noir qui, lavé à l'acide chlorhydrique, puis à l'alcool, se montre excessivement actif. Pour 8 gr. d'oxychlorure, on obtient un dépôt d'environ 0^{gr},5, ce qui correspondrait à une teneur de 1 gr. environ par tonne de pechblende.

Les radiations émises par ce polonium déchargent l'électroscope et sont arrêtées par les moindres obstacles (une feuille de papier par exemple), ce qui les distingue de celles émises par le radium. Les propriétés chimiques (sauf la précipitation par le bismuth) sont celles du bismuth ordinaire.

Les eaux-mères, d'où le polonium a été précipité par le bismuth, ne renferment plus que du bismuth totalement inactif.

D'après Debierne^(245 a) le plomb radioactif d'Hoffmann et Strauss et le radiotellure de Markwald seraient identiques au polonium.

FLUORURE DE BISMUTH BiF³

On ne connaît bien que le trifluorure qui a été obtenu par synthèse dans l'action du fluor sur le bismuth (Moissan)^(245 b).

PRÉPARATION. — Par dissolution de l'hydrate d'oxyde de bismuth dans l'acide fluorhydrique et évaporation, on obtient une masse blanche de fluorhydrate de fluorure BiF³. 3 H^F. Cette masse cristalline déliquescence perd de l'acide fluorhydrique sous l'influence de la chaleur et laisse un résidu de trifluorure anhydre.

On peut encore le préparer par calcination de l'oxyfluorure Bi O F. 2 H^F ou par l'action du fluorure de potassium sur une solution de nitrate de bismuth.

PROPRIÉTÉS. — C'est le sel de bismuth halogéné le plus stable. Il constitue une poudre grise cristalline⁽²⁴⁶⁾, insoluble dans l'eau et inattaquable par elle, insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'ammoniac liquide D = 5,32. Il est fusible sans décomposition, inattaquable par les

BIERNE. C. R. 136-281-1904, — (245 b) MOISSAN. An. Ch. Ph. (6)-247-1891. — (246) MUIB,

vapeurs nitreuses, mais soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide azotique (^{246-247 a}). On peut le chauffer, sans l'altérer, avec du soufre.

Fluorhydrate de fluorure de bismuth $\text{BiF}^3 \cdot 3\text{HF}$. — Il se forme en traitant l'oxyde de bismuth par l'acide fluorhydrique en excès.

Par ébullition avec de l'eau, le sel se dédouble avec formation du composé $\text{BiOF} \cdot 2\text{HF}$; ce dernier corps perd du reste de l'acide fluorhydrique par lavage à l'eau et laisse finalement pour résidu l'oxyfluorure BiOF .

Pentafluorure de bismuth — L'acide bismuthique se dissout à froid sans dégagement sensible de gaz dans l'acide fluorhydrique avec formation probable de pentafluorure. La solution, versée dans un grand excès d'eau, se colore en rouge et finalement précipite de l'acide bismuthique inaltéré (Weinland et Lauenstein) (^{248 a}).

SOUS-CHLORURE DE BISMUTH (bichlorure) Bi^2Cl^4

Il a été successivement étudié par Schneider, Weber, Muir et V. Thomas (^{249 à 252}).

PRÉPARATION. — Schneider l'obtenait en chauffant longtemps à 250-250° un mélange de 1 partie de bismuth pour 2 parties de chlorure mercurique. Weber l'a préparé par réduction du trichlorure au moyen d'un grand nombre de corps tels que le bismuth, le phosphore, le zinc, l'étain, le mercure et l'argent; mais il est préférable, comme l'a indiqué ce savant, de le produire directement par l'action ménagée du chlore sur le bismuth chauffé au voisinage de son point de fusion. Dans ce cas, il est vrai, il est toujours mélangé avec le trichlorure formé en petite quantité, mais si l'on a soin de laisser refroidir la cornue où il s'est formé avant de la briser, on le trouve parfaitement rassemblé en un culot très lourd qu'on peut séparer aisément (V. Thomas).

PROPRIÉTÉS. — C'est une masse noire à cassure cristalline, qui ne fond pas même à 300°. Sous l'action du chlore, il donne du trichlorure. Chauffé, il se dédouble en bismuth et trichlorure. Cette décomposition se produit déjà à 300° (Schneider); mais, en même temps, une partie du bichlorure s'oxyde en donnant un mélange de BiOCl , de Bi^2O^3 et de bismuth [V. Thomas, Dehérain (²⁵³)].

L'eau le décompose d'après la formule :



Le peroxyde d'azote réagit en donnant, comme l'oxygène atmosphérique, un mélange complexe. Toutefois la réaction est ici plus nette, car l'attaque se produisant dès la température ordinaire, il ne se sublime pas

HOFENEISTER et ROUBS. J. Chem. Soc. 39-55-1881. — (²⁴⁷) GOTT et MUIR. J. Chem. Soc. 53-137-1888. — (^{247 a}) PULLERTON. Am. J. Sc. (3)-14-281-1877. — (²⁴⁸) GORE. Proc. Roy. Soc. 21-140-1875. — (^{248 a}) WEINLAND et LAUENSTEIN. Z. anorg. Ch. 20-40-1899. — (²⁴⁹) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 96-190 et 494-1855. — (²⁵⁰) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 107-596-1859. — (²⁵¹) MUIR. J. Chem. Soc. 29-144. 1876. — (²⁵²) V. THOMAS. An. Ch. Ph. (7)-13-145-1898. — (^{252 a}) LIESEGANG. Ar. Wissenschaft Photographie 2-111. — (²⁵³) DEHÉRAIN. C.

de trichlorure (V. Thomas). Les alcalis fournissent, d'après Schneider, une poudre noire de protoxyde s'oxydant rapidement à l'air en devenant jaune; les acides étendus le décomposent en donnant des sels de sesquioxyde avec dépôt de métal.

TRICHLORURE DE BISMUTH $\text{BiCl}_3 = 514,85$ (Bi : 66,25; Cl. 33,77)

Il paraît avoir été préparé pour la première fois par Poli en 1715, en chauffant du bismuth avec du sublimé corrosif [comparer Boyle⁽²⁵⁴⁾].

PRÉPARATION. — Il se prépare en traitant le bismuth par un excès de chlore gazeux.

PROPRIÉTÉS. — En élevant suffisamment la température pendant la préparation, le chlorure de bismuth distille ou se sublime sous forme d'une masse cristalline brunissant à la lumière (Liesegang)^(252a). La décoloration se produit ensuite à l'obscurité. PF. : 225-250° (Muir)⁽²⁵⁵⁾, PE. : 427-429° (Carnelley et William)⁽²⁵⁶⁾, 447° (Freyer et W. Meyer)⁽²⁵⁷⁾. La densité de vapeur est 11,35 (Jacquelain)⁽²⁵⁸⁾. Il est moyennement soluble dans l'ammoniac liquide⁽²⁵⁸⁾, soluble aussi dans l'acétone^(258a).

Chauffé à l'air, le trichlorure se décompose avec formation d'oxychlorure BiOCl , en même temps que se sublime une partie du trichlorure inaltéré (Jacquelain). Les oxychlorures $\text{Bi}^3\text{Cl}^3\text{O}^3$ et $\text{Bi}^4\text{Cl}^4\text{O}^3$, que Muir⁽²⁶⁰⁾ prétend avoir obtenus dans ces conditions, ne représentent vraisemblablement que des mélanges et non des composés définis (V. Thomas).

Chauffé dans un courant d'hydrogène, le trichlorure noircit avec formation de bichlorure (Muir)⁽²⁵¹⁾, contrairement aux données de Heintz⁽²⁶¹⁾. Le soufre donne le chlorosulfure BiSCl (Muir)⁽²⁶⁰⁾. L'eau ou la vapeur d'eau en excès décompose immédiatement le trichlorure avec formation de BiOCl ^(261-262 et 258-259). Ce composé est du reste le produit stable sur lequel on retombe toujours lorsqu'on fait réagir l'eau ou les oxydants sur le trichlorure. Ainsi réagissent l'anhydride sulfureux, la dichlorhydrine chromique et le peroxyde d'azote (V. Thomas).

En effectuant la décomposition par une petite quantité d'eau, la réaction est limitée. L'équilibre est atteint lorsque la liqueur renferme, dans un volume déterminé, une certaine quantité d'acide (comparer Azotate de bismuth). La dissociation est par suite empêchée ou retardée par addition d'acide chlorhydrique concentré. Les chlorures métalliques, le chlorure de sodium par exemple, agissent de même [Causse⁽²⁶⁵⁾, Eidmann^(258a)]. L'acide azotique le dissout en le transformant en nitrate (Schlesinger)⁽²⁶⁴⁾.

L'hydrogène sulfuré réagit sur le trichlorure de bismuth par voie

R. 54-724-1862. — ⁽²⁵⁴⁾ BOYLE. Roscoe Shortlemmer Treatise of chem. — ⁽²⁵⁵⁾ MUIR. Chem. N. 32-277-1875. — ⁽²⁵⁶⁾ CARNELLE et WILLIAM. J. Chem. Soc. 33-281-1878. — ⁽²⁵⁷⁾ FREYER et W. MEYER. Z. anorg. Chem. 2-1-1892. — ⁽²⁵⁸⁾ JACQUELAIN. An. Ch. Ph. (2)-66-415-1837. — ^(258 a) EIDMANN. Dissert. inaug., Giessen, 1899. — ⁽²⁵⁹⁾ HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 63-71-1844. — ⁽²⁶⁰⁾ MUIR. Chem. N. 35-216-1877. — ⁽²⁶¹⁾ MAC IVOR. Chem. N. 32-229-1875. — ⁽²⁶²⁾ MERZ et WEITZ. Ber. ch. Gesell. 13-210-1880. — ⁽²⁶³⁾ CAUSSE. C. R. 112-1220; 113-547-1891. —

sèche, avec formation de BiSCl ⁽²⁶⁵⁻²⁶⁶⁾. L'attaque se produit déjà à la température ordinaire. Le pentasulfure de phosphore P^2S^5 fournit du thiophosphate PS^4Bi ⁽²⁶⁷⁾. Les solutions de trichlorure de bismuth, abandonnées dans une atmosphère de phosphure gazeux, donnent un précipité noir renfermant pour 1 atome de bismuth, 1 atome de phosphore et une petite quantité de chlore. Par voie sèche, l'attaque se produit vers 100° , on obtient un dégagement d'acide chlorhydrique et un résidu noirâtre consistant vraisemblablement en phosphure de bismuth [Cavazzi ^(266 a), ^(267 a)].

Le chlorure de bismuth donne, avec les sels alcalins, un certain nombre de chlorures doubles.

Action sur les composés organiques. — Le chlorure BiCl^3 réagit sur les carbures d'hydrogène à la façon du chlorure ferrique. Un grand nombre de carbures, à température appropriée, le dissolvent sans décomposition et l'abandonnent par refroidissement bien cristallisé. Mais si la température dépasse une certaine limite, il est réduit avec formation de bichlorure. Il est susceptible, par suite, de se comporter comme un porteur d'halogène, mais son activité est faible. Dans un certain nombre de cas, il peut servir d'agent de condensation; avec le chlorure de benzyle par exemple, à température peu élevée, il fournit un produit résineux tout à fait analogue à celui obtenu à partir du chlorure ferrique ou du chlorure d'aluminium (V. Thomas).

Hydrate de trichlorure de bismuth $\text{BiCl}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ (?). — Le trichlorure de bismuth donne un hydrate, d'après Arppe et Heintz ⁽²⁶⁸⁻²⁶⁹⁾.

Chlorhydrate de chlorure de bismuth. — Le chlorure de bismuth est très soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, et susceptible de fournir un chlorhydrate de chlorure (Ditte) ⁽²⁷⁰⁾. Engel, en refroidissant à 0° une solution saturée, à 20° , de chlorure de bismuth et de gaz chlorhydrique, a obtenu de beaux cristaux stables de chlorhydrate $(\text{BiCl}^3)^2 \cdot \text{HCl} + 3\text{H}^2\text{O}$. Par évaporation, à froid, de cette solution chlorhydrique, il se dépose du chlorure de bismuth anhydre ⁽²⁷¹⁾.

Thermo-chimie : $\text{Bi} + \text{Cl}^3 = \text{BiCl}^3 + 24600^{\text{cal}}$.

$2\text{Bi} + 6\text{HCl} + 3\text{O} = 2\text{BiCl}^3, 3\text{H}^2\text{O} + 224200^{\text{cal}}$ [Ditte et Metzner ⁽¹⁷⁸⁾, Thomsen ^(268 a)].

Chlorures de bismuth ammoniacaux. — Ces composés ont été décrits par Dehérain et par Arppe ^(255 et 268). Ils s'obtiennent par l'action du gaz ammoniac sur le trichlorure anhydre légèrement chauffé. Le trichlorure se transforme en une masse rouge tachée de vert, tandis qu'une autre partie est volatilisée sous forme d'une troisième combinaison double.

Chlorure rouge $2\text{BiCl}^3 \cdot \text{AzH}^3$. — Cristaux que le gaz chlorhydrique

⁽²⁶⁴⁾ SCHLESINGER. Büchner's Repert. (2)-35-74-1844. — ⁽²⁶⁵⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 93-464-1854. — ⁽²⁶⁶⁾ MUIR et EAGLES. Chem. N. 71-35-1895; J. Chem. Soc. 67-90-1895. — ^(266 a) CAVAZZI. Gazzet. ch. ital. 14-219-1884. — ⁽²⁶⁷⁾ GLATZEL. Z. anorg. Chem. 4-186-1895. — ^(267 a) VORTMANN et PADBERG. Ber. Chem. Gesell. 22-2642-1880. — ⁽²⁶⁸⁾ ARPPE. An. Ph.

transforme en aiguilles déliquescentes de chlorure double $2\text{BiCl}^3 \cdot \text{AzH}^4\text{Cl}$.

Chlorure vert. — Il est difficile de l'obtenir à l'état de pureté, mais comme le gaz chlorhydrique le transforme en lames hexagonales de formule $\text{BiCl}^3 \cdot 2\text{AzH}^4\text{Cl}$, il est logique d'admettre que sa formule est $\text{BiCl}^3 \cdot 2\text{AzH}^3$.

Chlorure volatil $\text{BiCl}^3 \cdot 5\text{AzH}^3$. — Le gaz chlorhydrique réagit sur ce composé en fournissant le chlorure double correspondant en lames rhomboidales.

Chlorure salin de bismuth Bi^3Cl^6 (Dehérain). — L'existence de ce composé est discutée. L'auteur l'obtenait par l'action du chlore sur le bichlorure.

Bromures de bismuth. — Le brome ne se combine au bismuth que sous l'influence de la chaleur. Toutefois, lorsque le bismuth renferme de petites quantités d'arsenic, l'attaque se produit à température ordinaire (Sérullas)⁽²⁷⁵⁾.

Bibromure de bismuth Bi^2Br^4 . — Il prend naissance dans les mêmes conditions que le bichlorure, soit par l'action ménagée du brome sur le bismuth, soit par fusion du tribromure avec le métal. Toutefois, son existence chimique demande confirmation, la quantité de bismuth dissoute à saturation dans le tribromure ne correspondant à aucune formule simple (Weber)^(274 et 250). La masse noire ainsi obtenue est tout à fait semblable, par ses propriétés, au bichlorure Bi^2Cl^4 .

TRIBROMURE DE BISMUTH $\text{BiBr}^3 = 448,58$ (Bi : 46,50 ; Br : 53,50)

Il se prépare facilement en entraînant, entre autres, des vapeurs de brome sur du bismuth chauffé. Suivant les auteurs, on peut du reste effectuer la combinaison directe du brome et du bismuth dans des conditions variables^(273-276 et 253). Nicklès recommande de faire la combinaison en présence d'un solvant anhydre, l'éther par exemple⁽²⁷⁷⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le tribromure, purifié par distillation, constitue une masse jaune orangée. La coloration grise qu'ont observée certains auteurs n'est due qu'à la présence d'une petite quantité de bromure inférieur. PF. : 198-212° (Mac Ivor), 210-215° (Muir). PE. : 427-459° (Carnelley et William)⁽²⁷⁸⁾, 455° (Meyer et Krause)⁽²⁷⁶⁾.

La vapeur de ce bromure est rouge foncé, semblable à celle du soufre ou du sulfure de phosphore. Il est insoluble dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther ; soluble dans les acides chlorhydrique et bromhydrique. Il se dissout bien dans l'éther et, par évaporation de cette solution, Nicklès a pu l'obtenir en prismes assez volumineux, semblable au bromure

Chem. Pogg. **64**-237-1845. — ⁽²⁶⁹⁾ HEINTZ. J. prakt. Chem. **45**-102-1848. — ⁽²⁷⁰⁾ DIRTE. C. R. **91**-986-1880. — ⁽²⁷¹⁾ ENGEL. C. R. **106**-1797-1888 ; B. Soc. Ch. (3)-**1**-695-1889. — ⁽²⁷²⁾ SUDBOROUGH. J. Chem. Soc. **59**-655-1891. — ⁽²⁷³⁾ SERULLAS. An. Ch. Ph. (2)-**38**-318-1828. — ⁽²⁷⁴⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **107**-599-1859. — ⁽²⁷⁵⁾ MAC IVOR. Chem. N. **30**-190-1874. — ⁽²⁷⁶⁾ MEYER et KRAUSE. An. Chem. Pharm. Lieb. **264**-122-1891. — ⁽²⁷⁷⁾ NICKLÈS. C. R. **48**-837-1859. — ^(277 a) MOISSAN. C. R. **125**-839-1897. — ^(277 b) TAZUGI. Gazz. chim. ital. (1) - **29**-509-1899. — ⁽²⁷⁸⁾ CARNELLEY et WILLIAM. J. Chem. Soc. **37**-125-1880. — ^(278 a) STAYEN

d'arsenic (^{277 et 279}). Un certain nombre d'hydrocarbures, le benzène par exemple, ne le dissolvent qu'en très petite quantité à température ordinaire; mais en opérant en tube scellé, à une température peu élevée, on en dissout des quantités notables qui, par refroidissement, se déposent en cristaux bien formés (V. Thomas). $D_{20}^0 = 5,4$ (²¹⁶). A l'air humide, le bromure attire la vapeur d'eau avec formation d'oxybromure. La décomposition se fait de suite au contact de l'eau: on obtient l'oxybromure BiOBr .

L'hydrogène le réduit partiellement avec formation de bismuth métallique (²³¹). Chauffé au contact de l'air, il s'oxyde plus facilement que le trichlorure. Le peroxyde d'azote l'attaque déjà à température ordinaire avec élimination de brome. Le produit d'oxydation est toujours constitué par l'oxybromure BiOBr (V. Thomas).

Le soufre, l'anhydride sulfureux, l'anhydride carbonique sont sans action (²⁴⁰). L'hydrogène sulfuré donne un bromosulfure BiSBr (²⁶⁶). L'ammoniac gazeux est absorbé avec formation de composés ammoniacaux (²⁵⁵). Le phosphure d'hydrogène PH^3 réagit sur la solution éthérée de tribromure avec formation d'une masse noire de formule $\text{PH}(\text{BiBr}^2)^2$.

Bromures de bismuth ammoniacaux. — En faisant passer un courant d'ammoniac sec sur du bromure de bismuth, on observe la liquéfaction rapide du bromure en même temps que prennent naissance différents composés:

— $\text{BiBr}^3 \cdot 5\text{AzH}^3$. — Il se présente sous forme d'une poudre jaune amorphe qui se volatilise facilement, décomposable par l'eau. L'acide chlorhydrique le dissout en le transformant en $\text{BiBr}^3 \cdot 5\text{AzH}^4\text{Cl} \cdot 11\text{H}^2\text{O}$.

— $\text{BiBr}^3 \cdot 2\text{AzH}^3$. — C'est une substance d'un vert olive, fusible, non volatile, déliquescente et se transformant facilement par l'action de l'acide chlorhydrique en $\text{BiBr}^3 \cdot 2\text{AzH}^4\text{Cl} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

Muir a obtenu également, dans la même réaction, une substance grise infusible, non volatile, d'aspect brillant métallique, non déliquescente, non décomposable par l'eau et à laquelle il attribue la formule BiAz^2Br (²⁵⁵).

— On a signalé aussi un composé de formule $2\text{BiBr}^3 \cdot 5\text{AzH}^5$ (^{253 a}).

Biiodure de bismuth Bi^2I^4 — L'existence de cet iodure est problématique. Il se formerait, d'après Weber (²⁸⁰), par dissolution du bismuth dans le triiodure. Lorsque le triiodure est saturé de bismuth, la composition de la masse ne correspond pas à la formule Bi^2I^4 . La quantité d'iode est de 7 pour 100 plus forte que celle exigée par la théorie.

TRIODURE DE BISMUTH $\text{BiI}^3 = 380,55$ (Bi; 35,40; I; 64,60)

On peut l'obtenir par voie sèche:

a). Par l'action directe de l'iode sur le bismuth chauffé [Weber, Nicklès (²⁸²), Berthémot (²⁸¹)]; -

HAGEN et SCHUCHARD. Ber. Chem. Gesell. 53-909-1902. — (²⁸⁰) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 107-599-1859. — (²⁸¹) BERTHEMOT. J. Pharm. Ch. (2)-14-616-1828. — (²⁸²) NICKLÈS. C. R.

b). Par l'action de la chaleur sur un mélange de 1 molécule de sulfure de bismuth Bi^2S^3 et de 5 molécules d'iode (Schneider)⁽²⁸⁵⁾. Le mélange commence à fondre avec perte d'une petite quantité d'iode. En élevant la température, il se dégage des vapeurs brun-rouge qui se condensent, dans les parties froides, en lamelles brillantes (BiI^3). En les recueillant et les maintenant au bain-marie, on les débarrasse du petit excès d'iode qu'elles peuvent renfermer.

Par voie humide, le triiodure se forme lorsqu'on ajoute, à une solution de sel de bismuth, une liqueur d'iode de potassium. La poudre brune ainsi obtenue renferme, d'après Rammelsberg, de 36,0 à 37,1 pour 100 de bismuth⁽²⁸⁴⁾. L'action d'une solution d'iode alcalin sur l'oxychlorure de bismuth conduit aussi au triiodure. Le fait énoncé par Rammelsberg est cependant contredit par Muir⁽²⁹⁰⁾.

Pour purifier l'iode précipité, on peut le redissoudre dans l'iode de potassium et reprécipiter la solution par l'eau (Arppe)⁽²⁸⁵⁾.

PROPRIÉTÉS. — À l'état cristallin, le triiodure se présente en rhomboèdres isomorphes de ceux d'iode d'antimoine et d'iode d'arsenic. Obtenu par voie humide, il se présente sous forme d'une poudre de couleur foncée, soluble dans l'alcool et dans l'iode de méthylène (Retgers)⁽²⁸⁶⁾, peu soluble dans l'ammoniac liquide⁽²⁸⁸⁾. PF. : 459^0 ⁽²⁷⁸⁾. Chauffé plus fortement, il se volatilise : sa vapeur est semblable à la vapeur d'iode⁽²⁷⁶⁾. Si l'on opère au contact de l'air, une partie du triiodure est décomposée et reste comme résidu à l'état d'oxyiodure [⁽²⁸⁵⁾, Berthelot⁽²⁸⁷⁾]. $D = 5,64$, d'après Gott et Muir⁽²⁴⁷⁾. $D_{16} = 5,9225$ d'après Pulleton^(247 a).

L'eau le décompose avec formation d'oxyiodure^(289 à 291); la décomposition est à peine sensible à froid, mais se fait rapidement à l'ébullition. La décomposition est empêchée par l'addition de glycérine (Planes)^(287 a). L'acide chlorhydrique le dissout sans décomposition apparente. L'acide iodhydrique donne naissance à un iodhydrate d'iode $\text{BiI}^3 \cdot \text{HI} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ (Arppe)⁽²⁹²⁾. Les alcalis caustiques l'attaquent déjà à froid, mais beaucoup plus énergiquement à chaud avec formation d'iodate alcalin et précipitation d'oxyde de bismuth. Les alcalis carbonatés donnent une réaction de même sens, mais la décomposition est beaucoup plus lente. L'hydrogène sulfuré ne réagit pas sur le triiodure de bismuth (Muir et Eagles)⁽²⁸⁶⁾. Le peroxyde d'azote, contrairement au dire de Muir⁽²⁴⁰⁾, ne fournit pas d'oxyiodure BiOI . Déjà, à température ordinaire, l'action est très vive et conduit au sesquioxyde Bi^2O^3 (V. Thomas).

Chauffé dans un courant d'ammoniac, l'iode donne un sel rouge brique ammoniacal, décomposable par l'eau, renfermant 8,68 d'ammoniac

50-872-1860. — ⁽²⁸⁵⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 99-470-1856. — ⁽²⁸⁴⁾ RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 48-166-1859. — ^(284 a) MOISSAN. C. R. 114-617-1892. — ⁽²⁸⁵⁾ ARPPE. An. Ph. Chem. Pogg. 64-237-1845. — ⁽²⁸⁶⁾ RETGERS. Z. anorg. Chem. 3-343-1893. — ⁽²⁸⁷⁾ BERTHELOT. C. R. 86-628-1878. — ^(287 a) PLANES. J. Pharm. Ch. (6)-18-385. — ⁽²⁸⁸⁾ FRANKLIN et KRAUSS. Am. Chem. J. 20-827-1898. — ⁽²⁸⁹⁾ MUIR. J. Chem. Soc. 41-4-1882. — ⁽²⁹⁰⁾ MUIR. J. Chem. Soc. 33-192-1878. — ⁽²⁹¹⁾ HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 63-75-1844. — ⁽²⁹²⁾ ARPPE. An. Ph.

[BiF, 5 AzII⁵] (Rammelsberg) ⁽²⁸⁴⁾. — Le bore le réduit très facilement dès qu'on élève légèrement la température (Moissan) ^(284 a).

Iodhydrate d'iodure de bismuth BiI⁵. III. 4II²O (Arppe) ⁽²⁹²⁾. — Il est en octaèdres orthorhombiques fumant à l'air.

Oxydes de bismuth. — Des divers oxydes de bismuth qui ont été mentionnés, le sesquioxyde Bi²O⁵ est seul bien connu. Le sous-oxyde Bi²O² signalé par Berzélius ⁽²⁹⁴⁾ a vu son existence souvent discutée à la suite de polémiques qui ne paraissent pas encore terminées. Quant aux peroxydes, leur histoire est encore fort confuse.

Sous-oxyde de bismuth Bi²O². — Il est considéré par certains auteurs comme un mélange d'oxyde Bi²O⁵ et de bismuth métallique ^(295 à 307). Berzélius l'obtenait par fusion du métal à l'air.

D'après Schneider, on observe la formation de sous-oxyde dans un grand nombre de réactions. La décomposition, sous l'action de la chaleur, du tartrate de bismuth, donne successivement du sous-oxyde, puis du bismuth. Le sulfate double de bismuth et de potassium, réduit dans un courant d'hydrogène, fournit du sous-oxyde mélangé d'un peu de sulfure.

La réduction du sesquioxyde par le sucre en présence d'alcali ne fournit pas de sous-oxyde, mais du bismuth métallique (Schneider, Arppe). Contrairement au dire de Gmelin, Heintz ⁽³⁰⁰⁾ n'a pu observer la réduction du sesquioxyde Bi²O⁵ par un mélange d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone. Cependant cette réduction paraît confirmée par suite des travaux récents de Schlagdenhauffen et Pagel. Ces savants ont observé la transformation du sesquioxyde en oxydure, en chauffant ce dernier dans un courant d'oxyde de carbone entre 385 et 400°. La réduction commence déjà vers 280° ^(308 a).

La méthode qui semblerait devoir conduire au meilleur résultat consiste à traiter, en présence d'alcali, le sesquioxyde Bi²O⁵ par du chlorure d'étain. Encore est-il nécessaire de prendre à peu près la quantité théorique du chlorure stanneux, car un excès de réducteur conduit au bismuth métallique. D'après Arppe, le précipité ainsi obtenu renferme toujours de l'étain.

C'est une poudre d'un noir gris, paraissant cristallisée lorsqu'on la regarde au microscope. A l'air sec, le sous-oxyde ne s'oxyde que très lentement à température ordinaire (Muir), et même, suivant Schneider, il

Chem. Pogg. 64-237-1845. — ⁽²⁹⁵⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 88-45-1853. — ⁽²⁹⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (1)-87-115-1813. — ⁽²⁹⁸⁾ MUIR et ROBBS. J. Chem. Soc. 44-1-1883. — ⁽²⁹⁹⁾ MUIR. Chem. N. 35-216-1877. — ⁽³⁰⁷⁾ MUIR, HOFFMEISTER et ROBBS. J. Chem. Soc. 39-21-1881. — ⁽³⁰⁸⁾ VANINO et TREUBERT. Ber. Chem. Gesell. 31-1113-1898. — ⁽²⁹⁹⁾ VANINO et TREUBERT. Ber. Chem. Gesell. 31-2267-1898. — ⁽³⁰⁰⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-58-562-1898. — ⁽³⁰¹⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-60-524-1899. — ⁽³⁰²⁾ VANINO et TREUBERT. Ber. Chem. Gesell. 32-1072-1899. — ⁽³⁰³⁾ TANATAR. Z. anorg. Chem. 27-437-1901. — ⁽³⁰⁴⁾ SCHIFF. An. Pharm. Chem. Lieb. 119-331-1861. — ⁽³⁰⁵⁾ VOGEL. Ar. Kastner, 23-86-1852. — ⁽³⁰⁶⁾ HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 63-55 et 559-1844. — ⁽³⁰⁷⁾ ARPPE. An. Ph. Chem. Pogg. 64-237-1845. —

serait inaltérable. A 180°, l'oxydation est rapide. A l'air humide, il se transforme en oxyde Bi^2O^3 hydraté.

L'hydrogène le réduit vers 500-510° : l'oxyde de carbone le réduirait vers 250° (d'après Muir) ⁽³⁰⁰⁾, ce qui du reste paraît peu vraisemblable, d'après les expériences de Schlagdenhauffen et Pagel (voyez ci-dessus). L'acide chlorhydrique le dédouble en métal et oxyde, Bi^2O^3 , qui se dissout à l'état de trichlorure. L'hydrogène sulfuré donne de l'eau et du protosulfure Bi^2S^2 (Schneider) ⁽³⁰¹⁾. Les alcalis à l'ébullition donnent de l'oxyde Bi^2O^3 anhydre.

Le sous-oxyde, précipité au moyen du chlorure stanneux, renferme une petite quantité d'eau. Schneider en a trouvé dans certaines préparations 0,99 pour 100 (Muir) ⁽²⁹⁷⁾.

Le sous-oxyde, comme le bismuth, donne, avec le sel de phosphore, une perle incolore à chaud et noire à froid.

D'après les recherches plus récentes de Tanatar qui tendent à démontrer l'existence de ce composé, il prend naissance lorsqu'on décompose, à l'abri de l'air, l'oxalate $(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{Bi}^2\text{O}^3$. Le produit obtenu a une densité de 7,153 à 7,201 à 19°; il ne se décompose que très lentement au contact de l'eau froide.

Chauffé dans une atmosphère d'acide carbonique, il se dédoublerait en bismuth métallique et oxyde Bi^2O^3 . La réaction $\text{Bi}^2\text{O}^3 + \text{Bi} = 3\text{BiO}$ dégageait 11 814^{cal}.

Si, dans la préparation, on remplace l'oxalate $(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{Bi}^2\text{O}^3$, par le composé Bi^2O (C^2O^4) , on obtient un mélange de sous-oxyde et de bismuth ⁽³⁰⁵⁾.

Des hydrates $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ et $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ ont été décrits par Muir ⁽²⁹⁷⁾.

SESQUIOXYDE DE BISMUTH $\text{Bi}^2\text{O}^3 = 465,00$ (Bi : 89,68 ; O : 10,32)

PRÉPARATION. — Ce composé, qui existe dans la nature (bismuth ocre), s'obtient à l'état anhydre par oxydation directe du métal à l'air ou par décomposition, sous l'action de la chaleur, de l'hydrate, du nitrate ou du carbonate de bismuth.

En faisant bouillir, pendant quelque temps, l'oxyde hydraté avec une solution alcaline, il se déshydrate et se dépose alors en petites aiguilles microscopiques ^(310 et 312).

PROPRIÉTÉS. — C'est une poudre jaune pâle, inodore et insipide. On l'obtient cristallisé en prismes orthorhombiques ($a : b : c = 1 : 0,8165 : 1,0640$) par fusion de l'oxyde amorphe avec de la potasse (Nordenskjöld) ⁽³¹¹⁾. Muir et Hutchinson ont obtenu de l'oxyde cubique en traitant par du carbonate de soude concentré le précipité obtenu par l'action, sur le nitrate de bismuth, du cyanure de potassium [impur renfermant du soufre [voyez Sulfure ⁽³¹³⁾]].

^(308 a) SCHLAGDENHAUFFEN ET PAGEL. C. R. 128-309-1899. — ⁽³⁰⁹⁾ MUIR, J. Chem. Soc. 39-21-1882. — ⁽³¹⁰⁾ STROMEYER. An. Ph. Chem. Pogg. 26-553-1852. — ⁽³¹¹⁾ NORDENSKJÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. 114-622-1861. — ⁽³¹²⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (5)-12-493-1844. — ⁽³¹³⁾ MUIR et

La densité de l'oxyde cubique est de 8,828, de beaucoup supérieure à celle de l'oxyde prismatique qui est de 8,5 environ ^(314 à 316).

Chauffé au rouge, l'oxyde fond en un liquide brun qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline jaune (Fuchs) ⁽³¹⁸⁾. En suivant avec soin le refroidissement de l'oxyde de bismuth fondu, W. Guertler a pu mettre en évidence l'existence de plusieurs variétés d'oxyde de bismuth. La courbe de refroidissement montre des transformations particulières de l'oxyde aux environs de 820° et de 704°. Ces modifications de l'oxyde présentent des solubilités différentes dans les acides ^(521 a).

Si l'on opère la fusion de l'oxyde de bismuth dans un creuset spongieux, tout l'oxyde passe dans le creuset, comme le fait l'oxyde de plomb: Chaudet, se basant sur cette propriété de l'oxyde de bismuth, avait proposé de substituer le bismuth au plomb pour la coupellation des matières d'or et d'argent. Chauffé à très haute température, il se volatilise.

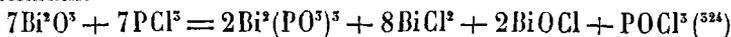
Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, insoluble dans l'ammoniac liquide, soluble dans les solutions de persulfate d'ammoniac.

L'hydrogène le réduit à 500°, l'oxyde de carbone à 250° ^(509, 508 a).

Chauffé au contact de l'air avec de la soude, il s'oxyde rapidement en se colorant en rouge et en se transformant en peroxyde [voyez plus loin ⁽³²¹⁾].

Le chlore donne du trichlorure, le brome des oxybromures (Muir). L'acide bromhydrique le transforme en bromure volatil ^(522 a).

L'iode décompose l'oxyde avec formation d'iodure [Gay-Lussac, Berthelot ⁽²⁷⁷⁾]. Le soufre le transforme en sulfure. Le chlorure de soufre fournit du trichlorure (Oddo et Serra) ⁽³²³⁾. Le trichlorure de phosphore donne un mélange complexe de phosphate, de chlorure et d'oxychlorure de bismuth.



Chauffé légèrement avec le bore, la réduction se fait avec une vive incandescence (Moissan) ^(284 a).

Par réduction au moyen de carbure de calcium, il donne un culot de bismuth exempt de métal alcalino-terreux [^(277 b), Moissan ^(277 a)].

L'aluminium en poudre réduit l'oxyde de bismuth en provoquant de violentes explosions ^(278 a).

Chaleur de formation : $\text{Bi}^2 + \text{O}^3 = 137\,800^{\text{cal}}$ (Ditte et Metzner) ⁽⁵²⁰⁾.

Hydrates. — On a signalé plusieurs hydrates d'oxyde de bismuth :

— $\text{Bi}^2\text{O} \cdot \text{H}^2\text{O}$ [$\text{BiO}(\text{OH})$]. — Arppe ⁽³²⁵⁾ l'a obtenu en versant une solution

HUTCHINSON. Chem. N. 59-57-1889; J. Chem. Soc. 55-145-1889. — ⁽³¹⁴⁾ HÉRAPHATH. Ph. Mag. 64-521-1824. — ⁽³¹⁵⁾ KARSTEN. J. Ph. Chem. Schweig. 65-520 et 595-1852. — ⁽³¹⁶⁾ PLAYFAIR et JOULE. J. Chem. Soc. 3-57-1846. — ⁽³¹⁸⁾ FUCHS. J. Ph. Ch. Schweig. 67-420-1855. — ⁽³²⁰⁾ GORE. Proc. Roy. Soc. 21-140-1875. — ⁽³²¹⁾ STAN. MEUNIER. C. R. 60-557 et 1252-1865. — ^(321 a) GUERTLER. Z. anorg. Chem. 37-222-1903. — ⁽³²²⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (1)-91-56-1814. — ^(322 a) ATKINSON. J. Am. chem. Soc. 20-797-1898. — ⁽³²³⁾ ODDO et SERRA. Gazzet. ch. ital. 29-II-555-1899. — ⁽³²⁵⁾ MICHAELIS. J. prakt. Chem. (2)-4-454-1871. — ⁽³²⁶⁾ ARPPE.

de nitrate de bismuth dans une solution de potasse caustique et laissant digérer le précipité dans la liqueur chaude. Il ne faut pas dépasser 60° environ, car, vers 70-80°, en présence de l'excès d'alcali, l'hydrate blanc se déshydrate en devenant jaune (Thibault) ^(325 a).

— $\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. $[\text{Bi}(\text{OH})^3]$. — Il s'obtient en précipitant un sel de bismuth à froid par les alcalis caustiques ou l'ammoniaque. Toutefois, le trichlorure ne fournit pas d'oxyde hydraté, mais seulement de l'oxychlorure (Stromeyer) ⁽³²⁷⁾. C'est une poudre blanche dont la chaleur de formation à partir de $\text{Bi}^2\text{O}^5 + 5\text{H}^2\text{O}$ est de 158180^{cal} (Thomsen) ⁽³²⁸⁾.

— $\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Préparé par Muir, Hoffmeister et Robbs ⁽²⁹⁷⁾.

L'action des hydracides aqueux (en particulier HCl et HI) et les équilibres qui en résultent ont été étudiés par Muir ⁽³²⁰⁻³³⁰⁾.

Les oxydants, l'eau de chlore, l'eau de brome en présence des alcalis, transforment le sesquioxyde en peroxyde (voyez ci-dessous). Le peroxyde de sodium donne de l'acide bismuthique (Poleck) ⁽³³³⁾.

Les colorations que fournit l'oxyde de bismuth avec certains alcaloïdes-morphine, codéïne, ont été étudiées par Lévy ⁽³³¹⁾.

L'hydrate de bismuth transforme très facilement un certain nombre de sulfures en oxyde. La double décomposition se produit, par exemple, avec les sulfures d'arsenic. Il a aussi la propriété de précipiter de leurs solutions les sesquioxydes de fer, de chrome et d'alumine, ce qui a permis de proposer son emploi pour la séparation de ces composés des protoxydes tels que ceux de fer, de nickel, de cobalt, de zinc, de cuivre, de plomb (Lebaigue) ⁽³³²⁾. Toutefois cette assertion est douteuse, comme l'a récemment montré Aloy ^(331 a).

Hydrosel d'hydrate de bismuth. — Biltz l'a obtenu par dialyse d'une solution préparée en dissolvant 5 gr. de sous-nitrate de bismuth dans un mélange de 5 cc. d'acide nitrique et 100 cc. d'eau.

La solution est neutre et presque exempte complètement de nitrate. Elle contient 21 mgr. d'oxyde Bi^2O^5 pour 100 cc. ^(332 a et 459).

Peroxydes de bismuth. — Sous le nom de peroxyde de bismuth, on a décrit un composé dans lequel le rapport du bismuth à l'oxygène est 1/2. On connaît l'oxyde anhydre et hydraté. Le terme ultime d'oxydation du bismuth a été représenté jusqu'à ces dernières années par le composé Bi^2O^5 . Les travaux anciens de certains auteurs les avaient conduits à admettre l'existence d'un oxyde Bi^2O^7 . Hollard est parvenu à préparer le peroxyde Bi^2O^5 , par voie électrolytique ^(338 a). L'oxyde Bi^2O^5 est connu aussi à l'état hydraté : sous cette forme, il se trouve décrit le plus souvent

An. Ph. Chem. Pogg. 64-237-1845. — ^(325 a) THIBAUT, J. Pharm. Ch. (6)-12-559-1900. — ⁽³²⁶⁾ DIRTE et METZNER, C. R. 115-1503-1892. — ⁽³²⁷⁾ STROMEYER, Ann. Ph. Chem. Pogg. 26-249-1852. — ⁽³²⁸⁾ THOMSEN, Thermochem. Unters. Leipzig 2-244 et 388. — ⁽³²⁹⁾ MUIR, J. Chem. Soc. 35-535-1879. — ⁽³³⁰⁾ MUIR, J. Chem. Soc. 39-56-1881. — ⁽³³¹⁾ LÉVY, C. R. 103-1196-1886. — ^(331 a) ALOY, B. Soc. Chim. (5)-27-136-1902. — ⁽³³²⁾ LÉBAIGUE, J. Pharm. Ch. (5)-39-51-1861. — ^(332 a) W. BILTZ, Ber. Chem. Gesell. 35-4451-1902. — ⁽³³³⁾ POLECK, Ber. Chem. Gesell. 27-1051-1894. — ⁽³³⁴⁾ BÉCHOLZ et BRANDES, J. Ph. Ch. Schweig-

sous le nom d'acide bismuthique. En réalité, le composé n'est pas un acide, car il ne fournit pas de sel.

Cet oxyde hydraté Bi^2O^3 aq. n'est pas stable et a une grande tendance à perdre de l'oxygène. On obtient ainsi vraisemblablement des mélanges, dont la composition est comprise entre les deux formules limites Bi^2O^4 et Bi^2O^3 .

Les peroxydes Bi^2O^4 et Bi^2O^3 se produisent du reste dans certaines conditions tout à fait analogues, entre autres par l'action du chlore sur des solutions de potasse tenant de l'oxyde de bismuth en suspension. Suivant la température de l'expérience, suivant la concentration de la potasse, on obtient toute une série de produits dont la composition oscille entre Bi^2O^4 et Bi^2O^3 . L'électrolyse des sels de bismuth fournit du peroxyde Bi^2O^4 tandis que l'action prolongée de la potasse fondue sur l'oxyde paraît conduire à Bi^2O^3 ^(354 à 365).

Peroxyde de bismuth Bi^2O^4 . — *Le sel anhydre* s'obtient par déshydratation des sels hydratés (Wernicke, Muir) ⁽³⁴²⁻³⁴³⁾, ou en chauffant, à 160° , l'oxyde Bi^2O^3 .

C'est une poudre brune possédant les propriétés d'un oxyde salin (Bi^2O^3 , Bi^2O^3). Elle se réduit très facilement en se transformant en sesquioxyle Bi^2O^3 , lorsqu'on la chauffe vers $300-325^\circ$. Cette réduction se produit même dans un courant d'oxygène. L'hydrogène le réduit dès la température de $265-270^\circ$, mais la décomposition est lente, même à 300° . Avec l'oxyde de carbone, la réduction commence un peu au-dessus de 100° et est rapide vers $245-250^\circ$. A 140° , il ne s'oxyde ni dans l'oxygène, ni dans l'air ozonisé (Muir).

Les acides oxygénés le décomposent avec dégagement d'oxygène; l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. L'hydrogène sulfuré le réduit avec incandescence ^(365 a). Il bleuit la teinture de gayac, comme le fait l'oxyde Bi^2O^3 , et est réduit facilement par une solution alcaline de sucre.

HYDRATES. — L'hydrate $\text{Bi}^2\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$ se prépare en électrolysant, en présence d'acide tartrique, des solutions fortement alcalines de bismuth ⁽³⁴²⁾ ^(355, 355 et 364). D'après Wernicke, on doit opérer avec un courant de faible intensité, par exemple celui de deux éléments Daniell. Il se

22-27-1818. — ⁽³³⁸⁾ STROMEYER. An. Ph. Chem. Pogg. 26-548-1852. — ⁽³³⁶⁾ ARPPE. An. Ph. Chem. Pogg. 64-257-1845. — ⁽³³⁷⁾ HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 63-61-1844. — ⁽³³⁸⁾ SCHRADER. Inaugural Dissertation, Göttingen, 1861. — ⁽³³⁹⁾ JACQUELAIN. An. Ch. Ph. (2)-66-115-1857. — ⁽³⁴⁰⁾ FRÉMY. J. Pharm. Ch. (3)-3-50-1845. — ⁽³⁴¹⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (3)-12-403-1844. — ⁽³⁴²⁾ WERNICKE. An. Ph. Chem. Pogg. 141-109-1870. — ⁽³⁴³⁾ MUIR, HOFFMEISTER et ROBBS. Chem. N. 42-242-1880; J. Chem. Soc. 39-21-1881. — ⁽³⁴⁴⁾ MUIR. Chem. N. 35-122-1884. — ⁽³⁴⁵⁾ REICHARD. Ber. Chem. Gesell. 30-1913-1897. — ⁽³⁴⁷⁾ MUIR et CARNEGIE. Chem. N. 54-292-1886; J. Chem. Soc. 51-77-1887. — ⁽³⁴⁸⁾ MUIR. Chem. N. 44-256-1881. — ⁽³⁴⁹⁾ MUIR. Chem. N. 43-289-1881. — ⁽³⁵⁰⁾ MESCHERCEVSKY. B. Soc. Ch. (2)-34-507-1882. — ⁽³⁵¹⁾ HASEBRÆK. Ber. Chem. Gesell. 20-213-1887. — ⁽³⁵²⁾ FOSTER. Chem. N. 39-131-1879. — ⁽³⁵³⁾ DEICHLER. Z. anorg. Chem. 20-81-1898. — ⁽³⁵⁴⁾ THIBAUT. J. Pharm. Ch. (6)-12-559-1900. — ⁽³⁵⁵⁾ BÖTTGER. Chem. Centr. Bl. 758-1870. — ⁽³³⁷⁾ BŒDEKER et DEICHMANN. An.

dépose, à l'anode, une *poudre cristalline* noir brun de $D = 5,571$. Si le courant a une intensité trop grande, on observe un dégagement d'oxygène et la poudre jaune brun, qui se dépose, possède une teneur moins élevée en oxygène.

Le même hydrate est celui qui paraît se former aussi lorsqu'on traite les oxydes supérieurs, Bi^2O^5 par exemple, au moyen de l'acide azotique (Hoffmann). Toutefois, d'après André⁽³⁵⁸⁾, les produits obtenus paraissent avoir une composition beaucoup plus complexe et appartenir à une série du type $n\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^5$.

Étudiée aussi par Heintz⁽³⁵⁷⁾ et Schrader⁽³⁵⁸⁾.

L'hydrate $\text{Bi}^2\text{O}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$ a été décrit par Muir⁽²⁰⁷⁾; l'hydrate $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 0,5 \text{H}^2\text{O}$ par Schneider⁽³⁶¹⁾.

Peroxyde de bismuth Bi^2O^5 .— Cet oxyde (anhydre ou hydraté) prend naissance entre autres en traitant l'hydrate de sesquioxyle par une solution de potasse de densité maxima 1,539. Dans la liqueur ainsi obtenue, on fait passer un courant de chlore à froid; après addition de soude jusqu'à réaction alcaline, on porte à l'ébullition. En répétant trois fois le même traitement sur le produit formé, on obtient des combinaisons de formule $\text{BiO}^3\text{K} + n\text{Bi}^2\text{O}^5$ dont la couleur varie du brun rouge au brun violet foncé et d'autant plus riches en alcali que la potasse employée était plus concentrée. On peut éliminer la majeure partie de la potasse par des traitements répétés à l'eau chargée d'acide carbonique. Les produits pauvres en alcali sont d'un brun clair, anhydres.

Quand on emploie des solutions de potasse très concentrées, et qu'on fait réagir le chlore à l'ébullition, on obtient des combinaisons dont la teinte varie du jaune d'ocre au rouge. Dans ces combinaisons, tout le bismuth n'est pas à l'état de Bi^2O^5 . Elles sont du type $\text{Bi}^2\text{O}^5 + \text{Bi}^2\text{O}^5$ mais renferment toujours des quantités variables de potasse (André)⁽³⁵⁸⁾.

La méthode indiquée par Hascbræk est intéressante : l'auteur, opérant en l'absence d'alcali caustique, obtient un produit d'une pureté plus grande. La préparation consiste à faire réagir l'eau oxygénée sur les solutions de nitrate de bismuth en présence d'ammoniaque concentrée. Il se forme une poudre d'un beau rouge amorphe brunissant à chaud et donnant, par fusion, de l'oxyde Bi^2O^5 . Cette poudre, insoluble dans l'eau et les alcalis, se transforme à l'ébullition, au contact de ces derniers, en une substance de couleur foncée⁽³⁵¹⁾. Séchée à 110° , la poudre aurait pour composition Bi^2O^5 .

L'oxyde Bi^3O^5 et le soi-disant acide bismuthique BiO^3H semblent du reste représenter, eux aussi, les deux termes extrêmes d'une série de produits plus ou moins riches en eau, et dont quelques-uns ont été décrits comme composés définis.

L'oxyde anhydre Bi^3O^5 peut s'obtenir par déshydratation des hydrates

à 120°. Ce composé se réduit facilement lorsqu'on le chauffe dans l'hydrogène ou dans l'oxyde de carbone. Avec ce dernier gaz, la réduction se produit déjà à 75°. Chauffé dans l'air ou l'oxygène, il se décompose, vers 250°, avec formation d'oxyde Bi^2O^4 (Muir) ⁽³³⁵⁾. Les acides le décomposent à la façon du peroxyde Bi^2O^4 ⁽³⁴⁴⁾.

Arppe décrit comme oxyde Bi^2O^5 un composé qui, traité à l'ébullition avec de l'acide azotique, donne un oxyde de couleur verte moins riche en oxygène $[\text{Bi}^4\text{O}^9]$ ⁽³³⁶⁾, (Frémy) ⁽³⁴⁰⁾.

L'hydrogène sulfuré le réduit en donnant l'oxysulfure $\text{Bi}^2\text{O}^3\text{S}$ (Scherpenberg) ⁽³⁶⁵⁾. L'acide arsénieux en liqueur alcaline le réduit avec formation de sesquioxyde et d'acide arsénique (Reichard) ^(146 et 365).

HYDRATES. — On a signalé plusieurs hydrates :

— $\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 11\text{H}^2\text{O}$. — Décrit par Arppe et Muir ^(336 et 347).

— $\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 21\text{H}^2\text{O}$. — L'existence de ce composé avait été signalée par Bøedeker et Deichmann ⁽³⁶⁷⁾. L'étude en a été reprise dans les travaux successifs de Muir, qui l'a regardé comme un oxyde Bi^2O^7 ^(349 et 348). D'après Herriann ⁽³⁴⁵⁾, ce n'est ni un oxyde, ni un composé plus complexe : il ne renferme ni oxygène ni azote. Il aurait la composition d'un sulfure de bismuth Bi^2S^2 .

— $\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 51\text{H}^2\text{O}$, qui a été obtenu par Muir ⁽³⁹⁷⁾.

— $5\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 11\text{H}^2\text{O}$; $2\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 11\text{H}^2\text{O}$. — Ces derniers décrits par André ⁽³⁵⁸⁾.

Peroxyde de bismuth Bi^2O^7 . — Hollard l'a obtenu sous forme d'une poudre jaune citron, ne changeant pas de poids à 180°, en électrolysant une solution de sulfate de bismuth en présence d'acide nitrique et de sulfate de cuivre ^(358 a).

Autres oxydes de bismuth. — Bi^4O^9 . $[2\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^5]$. — Le composé décrit par Strömeyer ⁽³¹⁰⁾ correspond à cette formule, et non à celle de l'oxyde Bi^2O^5 . Hoffmann l'a obtenu, en traitant par l'acide acétique l'oxyde formé par l'action des hypochlorites alcalins sur le sesquioxyde ⁽³⁴³⁾. [Voyez aussi Arppe ⁽³³⁶⁾].

— $4\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^5 + 61\text{H}^2\text{O}$. — Oxyde isolé par André ⁽³⁵⁸⁾.

— $\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 5\text{Bi}^2\text{O}^5 [\text{Bi}^4\text{O}^7]$ (Muir, Arppe) ^(349 et 356).

Oxyfluorure de bismuth BiOF . — Muir l'a obtenu par ébullition du composé $\text{BiF}^3 \cdot 51\text{HF}$ avec de l'eau, ou en saturant d'oxyde l'acide fluorhydrique jusqu'à disparition de la réaction acide de la liqueur. C'est une poudre blanche non déliquescente. $D = 7,5$. Un composé $\text{BiOF} \cdot 21\text{HF}$ a été préparé en traitant l'oxyde de bismuth par l'acide fluorhydrique en quantité ménagée. Une partie de l'oxyde passe en solution à l'état de fluorhydrate de fluorure, en même temps qu'il se forme une poudre incolore représentant la combinaison $\text{BiOF} \cdot 21\text{HF}$. Cette poudre se décompose par lavage à l'eau en donnant l'oxyfluorure précédent (Muir) ^(346 et 247).

B. Soc. Chim. 29-151-1903. — ⁽³⁵⁹⁾ STROMAYER. An. Ph. Chem. Pogg. 26-548-1852. — ⁽³⁶⁰⁾ SCHEFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 119-331-1861. — ⁽³⁶¹⁾ SCHNEIDER. Monatsh. Chem. 9-

Oxychlorures de bismuth. — On en a décrit plusieurs, à savoir BiOCl , $\text{Bi}^3\text{Cl}^2\text{O}^2$ ou $\text{Bi}^4\text{Cl}^4\text{O}^5$ (Muir) ⁽²⁹⁰⁾, $\text{Bi}^7\text{O}^9\text{Cl}^5$ (Arppe). De tous ces composés, seul l'oxychlorure BiOCl est bien connu; les composés de Muir ne représentent vraisemblablement que des mélanges complexes d'oxychlorure BiOCl avec de petites quantités de trichlorure. Quant au corps $\text{Bi}^7\text{O}^9\text{Cl}^5$, qui se produirait en soumettant l'oxychlorure BiOCl à l'action d'une forte chaleur, son existence chimique est loin d'être démontrée.

Oxychlorure de bismuth BiOCl . — Il représente le produit de décomposition du trichlorure par l'eau [Jacquelain ⁽²⁵⁸⁾, Muir, V. Thomas]. On l'obtient aussi dans l'oxydation de ce dernier composé par l'air ou le peroxyde d'azote à chaud. Les solutions de nitrate précipitent aussi cet oxychlorure lorsqu'on les verse dans des solutions de chlorures alcalins ou même d'acide chlorhydrique dilué. Pour l'avoir bien cristallisé, on peut opérer comme l'a indiqué De Schulten :

On dissout 5 grammes d'oxyde de bismuth dans 500 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1,05; on chauffe à l'ébullition et on ajoute 2 litres d'eau bouillante, puis on filtre; on chauffe la liqueur filtrée jusqu'à ce que tout le précipité soit redissous et on laisse refroidir. Après 24 heures, on recueille les cristaux, on lave à l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, puis à l'eau pure.

Cristaux quadratiques incolores et limpides. $D_{15} = 7,717$ (De Schulten) ⁽³⁶⁶⁾, 7,2 (Muir) ⁽²⁴⁶⁾. Il est insoluble dans l'eau, qui n'exerce sur lui aucune action, insoluble aussi dans l'ammoniac liquide (Franklin et Kraus) ⁽²⁸⁸⁾. Il est stable à l'air. Chauffé, sa couleur passe du blanc au jaune; par refroidissement toute la masse ne redevient pas blanche (Herz) ^(365 a). A haute température, il dégage des vapeurs de chlorure de bismuth (De Schulten, V. Thomas). Il est soluble sans altération dans l'acide azotique concentré. L'acide chlorhydrique le transforme en chlorure; l'acide iodhydrique donne un mélange de chlorure et d'iodure; l'acide sulfurique donne du sulfate. Chauffé dans un courant de chlore au rouge, il est transformé en chlorure (Jacquelain) ⁽²⁵⁸⁾.

La potasse étendue l'attaque à peine, même à chaud. Avec des solutions concentrées, tout le chlore est éliminé ^(367 et 368). On connaît plusieurs hydrates: $\text{BiOCl} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ (Phillips) ⁽³⁶⁹⁾, $\text{BiOCl} \cdot \text{H}^2\text{O}$ (Heintz) ⁽³⁷⁰⁾. Ces hydrates, séchés à 100°, deviennent anhydres (Esten, Jacquelain, Arppe).

Thermochimie. — $\text{BiCl}^3 + \text{aq.} = \text{BiOCl} + 7850^{\text{cal}}$, d'où l'on déduit pour la chaleur de formation de cet oxychlorure 88180^{cal} (Thomsen) ^(368 a).

Usages. — Il est utilisé dans l'industrie sous le nom de blanc de perles, blanc d'Espagne.

242-1888. — ⁽³⁶²⁾ Muir. Chem. N. **34**-203-1876. — ⁽³⁶³⁾ WEILAND et LAUENSTEIN. Z. anorg. Chem. **20**-40-1899. — ^(365 a) YANINO et HAUSER. Ber. Chem. Gesell. **33**-625-1900. — ⁽³⁶⁴⁾ POGENDORFF. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-586-1849. — ⁽³⁶⁵⁾ SCHERPENBERG. Mitth. Pharm. Inst. Erlangen **2**-1. — ^(365 a) HERZ. Z. anorg. Chem. **36**-346-1903. — ⁽³⁶⁶⁾ DE SCHULTEN. B. Soc. Ch. (3)-**23**-156-1900. — ⁽³⁶⁷⁾ STROMEYER. An. Ph. Chem. Pogg. **26**-549-1832. — ⁽³⁶⁸⁾ PHILLIPS. Ph. Mag. (2)-**8**-406-1850. — ^(368 a) THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. **16**-59-1885. — ⁽³⁶⁹⁾ PHILLIPS. Ar. Apol. (1)-**39**-41. — ⁽³⁷⁰⁾ HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. **63**-55-1844. —

Chlorate de bismuth. — L'hydrate de bismuth se dissout bien dans l'acide chlorique. Lorsqu'on cherche à concentrer la solution, elle se décompose (Wächter)⁽³⁷²⁾.

Perchlorate de bismuth ClO^4BiO . — Muir l'a obtenu en chauffant une solution aqueuse d'acide perchlorique avec du bismuth métallique. Il se forme ainsi une poudre blanche amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique. Chauffé au rouge, il donne du trichlorure de bismuth.

Oxybromures de bismuth. — L'oxybromure BiOBr est bien connu. Muir a signalé des oxybromures complexes obtenus soit par l'action de l'air sur le dibromure, soit par l'action du brome sur le sesquioxyde Bi^2O^3 ⁽³⁷⁴⁾.

Si l'action du brome sur l'oxyde peut conduire, d'après Muir, à des oxybromures à poids moléculaires élevés, V. Thomas a démontré que, par l'action de l'air et de l'eau, on arrivait toujours à l'oxybromure BiOBr . Le peroxyde d'azote donne le même composé.

Oxybromure BiOBr . — De Schulten le prépare comme l'oxychlorure correspondant. Cristaux quadratiques, $D_{150} = 8,082$ (De Schulten), 6,7 (Muir)⁽²⁵⁰⁾. Il est soluble dans les acides chlorhydrique et bromhydrique. L'acide azotique, surtout à chaud, le dissout facilement sans l'altérer. L'acide sulfurique, même concentré, le dissout très mal, mais par une action prolongée le transforme totalement en un mélange de sulfate neutre et de sulfate basique, $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{SO}^3$ et $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{SO}^3$ (V. Thomas). Lorsqu'on le chauffe, la couleur de cet oxybromure passe du blanc au jaune, puis au brun. Le phénomène est analogue à celui observé avec l'oxychlorure (Herz)^(365 a).

Les composés $\text{Bi}^8\text{O}^9\text{Br}^6$ et $\text{Bi}^{11}\text{O}^{13}\text{Br}^7$ ont été décrits par Muir.

Bromates de bismuth $3\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{Br}^2\text{O}^5 + 6\text{H}^2\text{O}$ (Rammelsberg)⁽³⁷⁵⁾. — Ce sel s'obtient en dissolvant de l'oxyde de bismuth dans un excès d'acide bromique. Même en employant un excès d'acide, une partie reste insoluble. La liqueur, séparée du précipité, fournit, par évaporation, une poudre blanche amorphe représentant le bromate $3\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{Br}^2\text{O}^5 + 6\text{H}^2\text{O}$. Le sel perd toute son eau entre 150 et 200°.

Oxyiodures de bismuth BiOI . — Les nombreux oxyiodures employés en pharmacie sont constitués par des mélanges d'oxyde et d'oxyiodure BiOI , le seul ayant une existence chimique définie (Astre)⁽³⁷⁶⁾.

On l'obtient dans un grand nombre de réactions, entre autres par l'action de l'eau ou de l'air, à chaud, sur le triiodure.

En traitant l'azotate de bismuth par une solution d'iodure de potassium en présence d'une quantité d'eau suffisante, à chaud, on prépare facilement de l'oxyiodure [Gruel⁽³⁷⁷⁾, Frank et Mörk, Kaspar⁽³⁷⁹⁾, Astre, Fischer⁽³⁸⁰⁾].

⁽³⁷²⁾ WÄCHTER. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **52**-253-1844. — ⁽³⁷³⁾ MUIR. *Chem. N.* **33**-15-1876. — ⁽³⁷⁴⁾ MUIR. *Chem. N.* **33**-199-1876; **34**-203-1876; *J. Chem. Soc.* **31**-24-1877. — ⁽³⁷⁵⁾ RAMMELSBERG. *Ann. Ph. Chem. Pogg.* **53**-76-1842; — ⁽³⁷⁶⁾ ASTRE. *J. Pharm. Ch.* (5)-**22**-193-1890. — ⁽³⁷⁷⁾ GRUEL. *Ar. für Pharm.* (5)-**25**-457. — ⁽³⁷⁹⁾ KASPAR. *Schweiger Wochenschr. f. Pharm.*

D'après De Schulten, on l'obtient bien cristallisé en dissolvant 0^{gr},250 d'oxyde de bismuth Bi³O³ dans 40 centimètres cubes d'acide iodhydrique de densité 1,2; on dilue avec 6 litres d'eau froide et on chauffe au bain-marie. Au fur et à mesure que la température s'élève, l'oxyiodure se dépose en cristaux quadratiques limpides d'une belle teinte cuivrée. D = 7,922.

Chauffé à l'air à une température suffisante, il se transforme en oxyde avec perte d'iode. A l'abri de l'oxygène, il se sublime sans fondre. L'acide chlorhydrique le dissout rapidement; l'acide azotique donne un dépôt d'iode. Le peroxyde d'azote le transforme, dès la température ordinaire, en oxyde. Ni l'eau ni les alcalis caustiques ou carbonatés en solution étendue ne l'attaquent, même à l'ébullition. D'après Blyth, cependant, la soude caustique fournirait un oxyiodure presque blanc, microcristallin, insoluble dans l'eau, de formule Bi¹⁷O²⁴I³ (386).

L'hydrogène sulfuré et les sulfhydrates alcalins, surtout en présence de soude ou de potasse caustique, l'attaquent rapidement avec formation de sulfure (Schneider) (381). Toutefois, d'après Muir et Eagles, l'hydrogène sulfuré serait sans action (386).

Citons encore les oxyiodures Bi¹⁴O¹⁵I³ (384); Bi¹⁴O¹⁵I¹²; Bi¹⁷O²⁷I³ (386).

Iodate de bismuth (384-385). — D'après Buisson et Ferray, l'acide iodique précipite tout le bismuth d'une solution acétique d'un de ses sels sous forme d'iodate Bi³O³.3I²O⁵. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et les acides.

PROTOSULFURE DE BISMUTH Bi²S² = 481,12 (Bi : 86,67; S : 15,55)

Il s'obtient par voie sèche en projetant du bismuth dans un excès de soufre porté à l'ébullition. Quoique le soufre soit en excès, il reste encore du bismuth non transformé. Le sulfure obtenu est fondu à nouveau avec du soufre et chauffé jusqu'à fusion complète de la masse. Par refroidissement, le protosulfure cristallise, ce qui permet de le séparer de l'excès de bismuth (Lagerhjelm, Werther, Schneider) (387 à 389). D = 7,466 (Playfair et Joule) (390).

D'après Schneider (391), on peut l'obtenir aussi par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le protoxyde de bismuth, sous forme d'une poudre gris ardoise, indécomposable à chaud à l'abri de l'air. —

Il fond au rouge dans un courant de gaz carbonique en se décomposant en bismuth et trisulfure. Dès sa température de fusion, l'hydrogène le réduit à l'état métallique.

25-215 et 257. — (380) FISCHER. Pharm. Zeit. 32-504. — (381) SCHNEIDER. Sitz. prüss. Akad. 59-1860. — (384) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 44-568-1858. — (385) BUISSON et FERRAY. Monit. Scient. 3-900-1874. — (386) BLYTH. Chem. N. 74-200-1896. — (387) BERZÉLIUS et LAGERHELM. J. Ph. Ch. Schweig. 17-416-1816. — (388) WERTHER. An. Ph. Chem. Pogg. 57-481-1842. — (389) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 91-404-1854. — (390) PLAYFAIR et JOULE. Mem. Chem. Soc. 3-57-1846. — (391) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 91-401-1854. — (392) SCHNEIDER. An.

L'oxyde de bismuth hydraté mis longtemps à digérer à 50-60°, avec une solution de cyanure et de sulfocyanate de potassium se transforme en protosulfure (Hermann) ⁽⁵⁴⁵⁾.

Le sulfure de bismuth est en prismes dont l'angle est voisin de 90°. L'angle du prisme est, d'après Rose, de 90° 40' : les cristaux sont orthorhombiques. Chauffé très fortement, il perd la presque totalité de son soufre (Schneider) ⁽⁵⁹²⁾. La vapeur d'eau, à haute température, donne une petite quantité de métal (Regnault) ⁽⁵⁹³⁾.

L'hydrate $\text{Bi}^2\text{S}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ s'obtient en dissolvant 8 grammes de tartrate de bismuth dans la quantité nécessaire de potasse caustique et diluant à 1500 cc. avec de l'eau privée d'air. La solution est alors additionnée d'une solution potassique renfermant 2 grammes de chlorure stanneux cristallisé. L'hydrogène sulfuré précipite de cette liqueur une substance noire qu'on lave d'abord à l'eau alcaline, puis à l'eau pure. On sèche au bain-marie.

Les acides le décomposent avec séparation de bismuth (Schneider) ⁽⁵⁹²⁾.

La fusibilité des mélanges de soufre et de bismuth a été étudiée par Pélabon ^(592 a).

SESQUISULFURE DE BISMUTH $\text{Bi}^2\text{S}^2 = 515,18$ Bi : 81,26 ; S : 18,74

Il existe à l'état naturel.

La préparation, à partir des éléments, est toujours pénible, car même en présence de soufre en excès, il reste du protosulfure (voyez ci-dessus) (Marx) ⁽⁵⁹⁴⁾.

On l'obtient, par contre, très facilement en précipitant une solution, peu chlorhydrique, d'un sel de bismuth par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure cristallisé a été reproduit par De Sénarmon et par Durocher. D'après ce dernier, on l'obtient facilement par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les vapeurs de trichlorure de bismuth ^(595 a et 401). L'hypo-sulfite de soude en tubes scellés à 140-200° précipite aussi tout le bismuth d'une solution de nitrate sous forme de sulfure (Norton) ⁽⁵⁹⁶⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le sulfure de bismuth obtenu par voie humide est noir et amorphe. Il est insoluble dans les sulfures alcalins, surtout lorsqu'il a été préparé en milieu acide (Stone) ⁽⁵⁹⁷⁾. Lorsqu'on le précipite de ses solutions par un très grand excès de sulfure alcalin, on arrive cependant à en dissoudre une petite quantité (Stillmann) ⁽⁵⁹⁸⁾, par suite de la formation de sulfure double. Mettant à profit cette très légère solubilité, Ditte, en introduisant dans une solution saturée et froide de sulfure de potassium un excès de sulfure de bismuth amorphe, a pu, sous l'action de la chaleur, le transformer en sel cristallisé ⁽⁵⁹⁹⁾, (Stanek) ⁽⁴⁰⁵⁾. D'après Spring, le

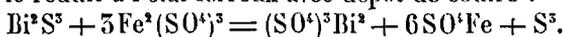
Ph. Chem. Pogg. **97-480-1856**. — ^(562 a) PELABON. C. R. **137-648-1905**. — ⁽⁵⁹⁵⁾ REGNAULT. *Ann. Ch. Ph.* (2) **62-327-1856**. — ⁽⁵⁹⁴⁾ MARX. *J. Ph. Ch. Schweig.* **58-472-1830** ; **59-114-1850**. — ⁽⁵⁹⁵⁾ MATHER. *Am. J. Sc.* (1) **24-189-1853**. — ^(595 a) DUROCHER. C. R. **32-825-1851**. — ⁽⁵⁹⁶⁾ NORTON. *Z. anorg. Chem.* **28-225-1901**. — ⁽⁵⁹⁷⁾ STONE. *J. Am. chem. Soc.* **18-1091-1896**. — ⁽⁵⁹⁸⁾ STILLMANN. *J. Am. chem. Soc.* **18-685-1896**. — ⁽⁵⁹⁹⁾ DITTE. C. R. **120-186-1895**. —

sulfure de bismuth amorphe cristallise spontanément, à température ordinaire, après un temps considérable⁽⁴¹⁹⁾.

Le sulfure cristallise en prismes orthorhombiques⁽⁴⁰⁰⁾, isomorphes de ceux fournis par le sulfure d'antimoine et identiques avec le sulfure de bismuth naturel [De Sénarmont, Rinne⁽⁴⁰²⁾]. Le plus souvent, il se présente, lorsqu'il est fondu, sous forme d'une masse lamellaire noire de densité 7,001. Le sulfure fondu se dilate d'une façon notable au moment de sa solidification. Chauffé un peu au-dessus du rouge sombre, il se décompose déjà avec perte de soufre et formation de protosulfure Bi^2S^3 . Chauffé au four électrique, il laisse un résidu de bismuth (Mourlot)⁽⁴¹⁰⁾. Il est insoluble dans l'ammoniac liquide (Gore)⁽⁴¹⁴⁾.

Le sulfure de bismuth s'attaque bien par les acides; l'acide chlorhydrique donne du chlorure de bismuth avec dégagement d'hydrogène sulfuré; l'acide sulfurique fournit de l'acide sulfureux et l'acide azotique met du soufre en liberté. Les alcalis ne l'attaquent pas. L'hydrogène donne du bismuth : la réaction est limitée par la réaction inverse⁽⁴¹⁸⁾. Les halogènes produisent des chloro, bromo et iodo-sulfures.

A l'air, à froid, le sulfure est stable. L'ozone donne de l'acide sulfurique (Mailfert)⁽⁴⁰⁴⁾. Traité à l'ébullition, avec une solution de sulfate ferrique, il le réduit à l'état ferreux avec dépôt de soufre :



La réaction est quantitative et Hanus l'a proposée pour le dosage volumétrique du bismuth⁽⁴⁰⁸⁾.

Le sulfure de bismuth n'est pas attaqué, comme celui d'antimoine, par ébullition avec une solution de chlorure d'ammonium (Ph. de Clermont)⁽⁴⁰⁶⁾.

L'hydrogène phosphoré donne de l'acide sulfhydrique, du phosphore et du bismuth (Rose)⁽⁴⁰¹⁾. Le trichlorure de phosphore le décompose très facilement avec formation de trichlorure de bismuth (Weber)⁽⁴⁰⁷⁾. Le cyanure de bismuth n'est pas réduit par la solution de cyanure de potassium (Hermann)⁽⁴⁰⁹⁾.

Sulfure colloïdal de bismuth. — Vinsinger⁽⁴⁰⁸⁾ l'a obtenu en produisant le sulfure de bismuth dans une liqueur suffisamment étendue pour permettre d'éliminer par dialyse les corps étrangers, avant que l'agglomération du précipité ne se soit produite. La solution du sulfure colloïdal est brun rougeâtre. Une fois coagulé, le sulfure-perd sa solubilité.

Chlorosulfure de bismuth BiSCl . — Ce chlorosulfure prend naissance : 1° en chauffant 8 à 10 parties de chlorure double d'ammonium et de bismuth ($2\text{AmCl} + \text{BiCl}^3$) avec 1 partie de soufre; 2° en

⁽⁴⁰⁰⁾ PHILLIPS. An. Ph. Chem. Pogg. **11**-476-1827. — ⁽⁴⁰¹⁾ DE SÉNARMONT. C. R. **32**-409-1851. — ⁽⁴⁰²⁾ RINNE. Zeit. Deutsch. geol. Gesellsch. **42**-62. — ⁽⁴⁰³⁾ STANEK. Z. anorg. Chem. **17**-117-1898. — ⁽⁴⁰⁴⁾ MAILFERT. C. R. **94**-1186-1882. — ⁽⁴⁰⁵⁾ HANUS. Z. anorg. Chem. **17**-111-1898. — ⁽⁴⁰⁶⁾ PH. DE CLERMONT. C. R. **88**-972-1879. — ⁽⁴⁰⁷⁾ WEBER. Sitz. preuss. Akad. **24**-525-1859. — ⁽⁴⁰⁸⁾ WINSSINGER. B. Soc. Ch. (2) **49**-452-1888. — ⁽⁴⁰⁹⁾ HOFFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **223**-110-1884. — ⁽⁴¹⁰⁾ MOURLOT. An. Ch. Ph. (7) **17**-510-1899. — ⁽⁴¹¹⁾ ROSE. An. Ph. Chem.

traitant le même chlorure double par l'hydrogène sulfuré, 3° en chauffant le chlorure double avec du sulfure de bismuth (Schneider) ⁽⁴¹²⁾.

D'après Muir et Eagles, le même composé se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré ou du soufre sur le trichlorure, ou par l'action du chlore sur la vapeur du trisulfure ^(413 et 415).

Il est en petites aiguilles à éclat métallique de couleur gris plomb foncé. Leur poussière est rouge brique ou rouge cerise foncé.

Chauffé fortement à l'air, le chlorosulfure s'oxyde avec dégagement d'acide sulfureux. Le résidu est un mélange de chlorure et de sulfate basiques. L'eau ne le décompose pas. Chauffé dans un courant d'acide carbonique, il perd du trichlorure et laisse un résidu de sulfure Bi^2S^2 .

Bromosulfure de bismuth BiBrS . — Il a été obtenu par Muir et Eagles, dans les mêmes conditions que le chlorosulfure.

Iodosulfure de bismuth BiSI . — D'après Schneider, on peut l'obtenir soit en saturant de sulfure de bismuth de l'iodure de bismuth chauffé à l'ébullition, soit en chauffant ensemble un mélange d'iode, de soufre et d'iodure de bismuth.

L'iodosulfure forme des cristaux gris d'acier à éclat métallique, inattaquables par l'eau bouillante. L'acide chlorhydrique donne de l'hydrogène sulfuré, l'acide azotique de l'iode et du soufre. Traité par les alcalis, il perd tout son iode et se transforme en oxysulfure.

Si l'on chauffe le sulfure avec un excès d'iode, tout le soufre est éliminé et il reste du triiodure ⁽⁴¹⁵⁻⁴¹⁶⁾.

Oxysulfures de bismuth. — Le *karélinite*, que l'on trouve dans l'Atlas, est constitué par un oxysulfure de bismuth de formule $\text{Bi}^2\text{O}^2\text{S}$. $D = 6,60$ (Hermann).

En fondant un mélange de soufre et d'oxyde Bi^2O^3 , il se dégage de l'anhydride sulfureux et il reste une masse grise de densité 6,31 et de formule $\text{Bi}^2\text{O}^2\text{S}^2$ ⁽⁴²⁰⁾. Scherpenberg, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde Bi^2O^3 , a obtenu le composé $\text{Bi}^2\text{O}^2\text{S}$. Enfin Schneider a signalé la formation d'oxysulfure par l'action des alcalis sur l'iodosulfure (voyez ci-dessus).

Sulfites de bismuth. — Le sel neutre n'est pas connu. En traitant les liqueurs de nitrate de bismuth par une solution de sulfite de soude, on observe la formation de sels basiques dont la composition diffère suivant le mode opératoire (Seubert et Ellen) ⁽⁴²¹⁾. En faisant réagir du gaz sulfureux sur de l'oxyde de bismuth tenu en suspension dans l'eau, il se forme un sulfite instable, insoluble dans l'eau. Toutefois, par dissolution de l'oxyde dans une solution concentrée de gaz sulfureux, Röhrig prétend avoir obtenu un sulfite basique stable de formule $2\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{SO}^2$.

Pogg. 24-536-1852. — ⁽⁴¹²⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 93-464-1854. — ⁽⁴¹³⁾ MUIR et EAGLES. J. chem. Soc. 67-90-1895. — ⁽⁴¹⁴⁾ GORE. Proc. Roy. Soc. 21-140-1875. — ⁽⁴¹⁵⁾ MUIR. Chem. N. 35-216-1877. — ⁽⁴¹⁶⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 110-142-1860. — ⁽⁴¹⁸⁾ PÉLABON.

$5\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁴²²⁾. Chauffé, ce composé perd son acide sulfureux et laisse un résidu d'oxyde.

Dithionates de bismuth $\text{S}^2\text{O}^5 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Klüss⁽⁴²³⁾ l'a obtenu par dissolution de l'oxyde hydraté dans l'acide dithionique. Par évaporation de la solution, il se dépose en cristaux rhomboédriques ($\beta = 63^\circ 15'$)⁽⁴²⁴⁾. Au contact de l'eau, il donne un sel basique, facilement soluble dans les acides étendus. Les cristaux sont efflorescents à l'air; ils perdent $4\text{H}^2\text{O}$ lorsqu'on les abandonne sur le chlorure de calcium. La dernière molécule d'eau ne peut s'éliminer sans déterminer la décomposition du dithionate. Klüss a signalé un autre hydrate de formule $\text{S}^2\text{O}^5 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Un sel basique $3\text{S}^2\text{O}^5 \cdot 4\text{Bi}^2\text{O}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$ peut être obtenu en traitant la solution d'oxyde hydraté dans l'acide dithionique par une grande quantité d'eau à 60° . Il se présente sous forme d'un précipité blanc soluble dans les acides étendus.

Sulfates de bismuth. — On a signalé un certain nombre de sels. Le sulfate neutre $(\text{SO}^4)^3\text{Bi}^2$, que Berzélius et Lagerhjelm⁽⁴²⁵⁾ et Schulz-Sellack⁽⁴²⁶⁾ ont obtenu, n'a pu être reproduit par Leist⁽⁴²⁷⁾. Les recherches plus récentes de Hengsen⁽⁴²⁸⁾, confirment au contraire l'existence de ce sel.

Fondus avec du soufre, tous les sulfates donnent du sulfure de bismuth (Violi⁽⁴²⁶⁾). Chauffés avec du charbon, ils laissent un résidu de bismuth métallique.

Sulfate neutre de bismuth $(\text{SO}^4)^3\text{Bi}^2$. — Il s'obtient en attaquant le bismuth par l'acide sulfurique concentré (Lagerhjelm) ou en dissolvant l'oxyde dans l'acide moyennement étendu (Schulz-Sellack). Par évaporation de la solution, on obtient un dépôt d'aiguilles qui abandonnent l'excès d'acide qu'elles renferment, lorsqu'on les chauffe jusqu'au voisinage de 400° . Le résidu est constitué par le sel neutre, qui ne se décompose sous l'action de la chaleur qu'au-dessus de 405° [Bayley⁽⁴²⁹⁾, Hengsen].

Les aiguilles obtenues par évaporation constituent très vraisemblablement le sel acide de Leist.

En traitant ce sulfate par l'eau et évaporant la solution à 100° , on obtient une poudre qui est constituée par l'hydrate $(\text{SO}^4)^3\text{Bi}^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. En opérant à température ordinaire, on obtient un hydrate un peu plus riche en eau $(\text{SO}^4)^3\text{Bi}^2 \cdot 5,5\text{H}^2\text{O}$ (Hengsen).

En décomposant le sel neutre par l'eau, jusqu'à ce que celle-ci n'ait plus de réaction acide, qu'on opère à froid ou à chaud, on obtient toujours le même composé $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{SO}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou $[\text{Bi}^2\text{O}(\text{OH})^2 \cdot \text{SO}^4]$.

C. R. 132-78-1901; B. Soc. Ch. (5)-25-140-1901. — ⁽⁴¹⁹⁾ SPRING. Z. ph. Chem. 18-553-1895. — ⁽⁴²⁰⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. 75-448-1858. — ⁽⁴²¹⁾ SEUDERT et ELLEN. Z. anorg. Chem. 4-72-1898. — ⁽⁴²²⁾ RÖHRIG. J. prakt. Chem. (2)-37-217-1888. — ⁽⁴²³⁾ KLÜSS. An. Chem. Pharm. Lieb. 246-183-1888. — ⁽⁴²⁴⁾ FOCK. Z. Kryst. 14-340-1888. — ⁽⁴²⁵⁾ BERZÉLIUS et LAGERHJELM. J. Ch. Ph. Schweig. 17-416-1816. — ⁽⁴²⁶⁾ SCHULZ-SELLACK. Ber. Chem. Gesell. 4-13-1871. — ⁽⁴²⁷⁾ LEIST. An. Chem. Pharm. Lieb. 160-29-1871. — ⁽⁴²⁸⁾ HENGSEN. Rec. Pays-Bas. 4-401-

Le sulfate neutre anhydre est réduit à l'état métallique par l'hydrogène (Arfewsón) ⁽⁴³⁰⁾. Il absorbe l'acide chlorhydrique avec dégagement de chaleur; il devient en même temps humide et se prend en masse, ce qui vraisemblablement entrave l'action ultérieure du gaz. L'absorption terminée, la masse se fige par refroidissement [Hengsen, Prescott ⁽⁴³¹⁾].

Bodman a pu obtenir des cristaux mixtes correspondants à la formule $(SO^4)^3 (Bi. M)^2 + 8 H^2 O$, formule dans laquelle $M = Y + Di$ ou La et $(SO^4)^5 (Bi La)^2. 5 H^2 O$.

Le sulfate $(SO^4)^5 Bi^2 + 8 H^2 O$ représente une forme instable et n'a pu être préparé. De l'étude des mélanges, on déduit pour la densité de ce composé la valeur 5,538 ^(431 a).

Sulfates acides de bismuth $[SO^4]^4. Bi^2 H^2. 5 H^2 O$ ou $[(SO^4)^4 Bi^2 O^5 + 3 H^2 O]$. — Il a été obtenu par Leist en traitant l'oxyde de bismuth par 1 partie d'acide sulfurique et 2 à 3 parties d'eau. Il se forme ainsi une poudre blanche qui se dissout dans l'acide très chaud. Cette solution, concentrée jusqu'à commencement de volatilisation d'anhydride sulfurique, abandonne par refroidissement des aiguilles à éclat soyeux, insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.

La teneur en eau est de 7 ou 9 molécules d'eau.

Par l'action de l'eau, le sel perd de l'acide sulfurique et laisse un résidu de sel basique $4 Bi^2 O^3. 3 SO^5 + 15 H^2 O$.

Adie, qui a repris récemment l'étude des composés formés par l'action de l'acide sulfurique sur l'oxyde de bismuth, est arrivé aux conclusions suivantes ⁽⁴³²⁾ :

Avec l'acide de concentration limite comprise entre $SO^4 H^2. 6 H^2 O$ et $SO^4 H^2. 12 H^2 O$, il se forme un dépôt de sulfate basique, $5 Bi^2 O^3. 11 SO^5. 17 H^2 O$.

Avec l'acide correspondant aux compositions limites $SO^4 H^2. 3 H^2 O$ et $SO^4 H^2. 5 H^2 O$, on obtient le sel acide $(SO^4)^4. Bi^2 O^5. 7 H^2 O$. Avec l'acide de concentration comprise entre $SO^4 H^2. 2 H^2 O$ et $SO^4 H^2. H^2 O$, il se forme un sel trihydraté $(SO^4)^4. Bi^2 O^5. 3 H^2 O$. Si l'on fait cristalliser ce composé dans l'acide sulfurique concentré, on obtient au-dessous de 170° l'hydrate $(SO^4)^4. Bi^2 O^5. 10 H^2 O$, tandis qu'au-dessus de cette température on obtient un sel monohydraté.

Tous ces sulfates acides, chauffés au bain d'air, au-dessus de 170°, perdent de l'acide et se transforment en sulfate neutre.

Sulfates basiques de bismuth. — $SO^5. Bi^2 O^5$. — Le sel anhydre s'obtient en chauffant les sels à teneur plus élevée en acide jusqu'à ce que le résidu soit coloré en jaune à chaud. Par refroidissement, le sel devient blanc. Il est insoluble dans l'eau (Heintz) ⁽⁴³³⁾.

L'hydrate $SO^5. Bi^2 O^5. 2 H^2 O$ s'obtient, d'après le même chimiste, en

1885. — ⁽⁴²⁰⁾ BAILEY. J. Chem. Soc. 51-676-1887. — ⁽⁴³⁰⁾ ARFEWSDON. An. Ph. Chem. Pogg. 1-50-1824. — ⁽⁴³¹⁾ PRESCOTT. Chem. N. 36-178-1877. — ^(431 a) BODMAN. Zcit. anorg. Ch. 27-278-1901. — ⁽⁴³²⁾ ADIE. Proc. Chem. Soc. 15-226-(1899-1900). — ⁽⁴³³⁾ HEINTZ. An. Ph.

lavant à l'eau bouillante le composé $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{SO}^5 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. [Comparer Lüddecke⁽⁴⁵⁴⁾ et Ruge⁽⁴⁵⁷⁾].

L'hydrate $\text{SO}^5 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ est celui qu'on obtient par décomposition, au contact de l'eau, du sel neutre (Hengsen).

— $2\text{SO}^5 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — Il s'obtient, d'après Heintz, en ajoutant de l'acide sulfurique à une solution nitrique d'azotate de bismuth. Il se précipite des aiguilles microscopiques décomposables à l'eau. Lüddecke l'a obtenu en tables hexagonales en chauffant avec de l'acide acétique ou de l'acide sulfurique étendu le sulfate double $(\text{SO}^4)^2\text{BiAm} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ ^(454 et 457).

— $2\text{SO}^5 \cdot \text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Leist l'a préparé en dissolvant l'oxyde de bismuth dans l'acide sulfurique étendu, filtrant chaud et faisant cristalliser⁽⁴²⁷⁾.

— $5\text{SO}^5 \cdot 4\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 15\text{H}^2\text{O}$. — C'est le produit de décomposition à l'eau du sel acide de Leist.

— $11\text{SO}^5 \cdot 5\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 17\text{H}^2\text{O}$ (Adie). — Voyez à *Sulfates acides*.

— $2\text{SO}^5 \cdot 5\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — En chauffant, vers 250° , un mélange de sulfate de soude en excès et de nitrate de bismuth en solution azotique, Athanasesco a obtenu ce sel sous forme d'une poudre blanche constituée par des aiguilles microscopiques⁽⁴⁵⁵⁾.

Hyposulfite de bismuth. — Par addition d'hyposulfite de soude à une solution d'un sel de bismuth, on n'obtient pas, au début, de précipité; mais, après un certain temps, il se produit du sulfure de bismuth. Si, à la solution de sel de bismuth, on ajoute successivement de l'hyposulfite de soude, puis du chlorure de potassium, on obtient un hyposulfite double de bismuth et de potassium (Carnot)⁽⁴⁵⁶⁾. (Voyez à *Potassium*.)

Séléniure de bismuth. — Les séléniures de bismuth se trouvent à l'état naturel. La *guanajuatite* est une combinaison double de sulfure et de séléniure $2\text{Bi}^2\text{Se}^3 \cdot \text{Bi}^2\text{S}^3$. La *silaonite* a pour formule brute Bi^2Se ^(457 à 459).

— Le bismuth se combine à chaud avec le sélénium avec un faible dégagement de lumière⁽⁴⁴⁰⁾.

Schneider⁽⁴⁴¹⁾ en fondant 2 atomes de bismuth avec 5 atomes de sélénium et fondant à nouveau le produit obtenu avec une nouvelle quantité de sélénium tout en évitant, autant que possible, l'accès de l'air, a pu préparer le séléniure Bi^2Se^3 en lamelles cristallines à éclat métallique. $D = 6,82$ (Schneider), $7,406$ (Little)⁽⁴⁴²⁾. Chauffé à l'air, ce séléniure s'oxyde avec perte de sélénium. Il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, mais facilement par l'acide azotique concentré et l'eau régale.

Chem. Pogg. 63-77-1844. — ⁽⁴⁵⁵⁾ LÜDDECKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 140-277-1866. — ⁽⁴⁵⁶⁾ ATHANASESCO. C. R. 103-271-1886. — ⁽⁴⁵⁷⁾ CARNOT. C. R. 83-338-1876. — ⁽⁴⁵⁷⁾ FERNANDEZ. Z. Kryst. 1-409-1877. — ⁽⁴⁵⁸⁾ FRENZEL. Jahrb. Min. 225-1874. — ⁽⁴⁵⁹⁾ MALLET. Am. J. Sc. (3)-15-294-1878. — ⁽⁴⁴⁰⁾ BERZÉLIUS. J. Ph. Ch. Schweig. 23-459-1818. — ⁽⁴⁴¹⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 94-628-1855. — ⁽⁴⁴²⁾ LITTLE. An. Chem. Pharm. Lieb. 112-211-1859.

Chloroséléniure de bismuth $\text{Bi}^2\text{Se}^3.\text{BiCl}^5$. — Il a été préparé par Schneider à partir du chlorure ammoniacal et du séléniure de bismuth. Il est tout à fait analogue au chlorosulfure. Il forme des aiguilles à éclat métallique, inattaquables par l'eau.

Sélénite de bismuth $\text{Bi}^2\text{O}^5.5\text{SeO}^2$. — Ce sel a été obtenu par Nilson en petites aiguilles ⁽⁴⁴⁷⁾.

Tellures de bismuth. — Les tellures de bismuth se trouvent dans la nature. Le plus souvent, une partie du tellure y est remplacée par du soufre (voyez *Bismuth*, état naturel). Le tellure de Dahlongo, en Géorgie, renferme Bi : 51,47, Te : 48,26 pour 100 et a par conséquent pour formule Bi^2Te^5 . $D = 7,642$ (Balch) ⁽⁴⁴⁵⁾. La *tétradymite* et la *grunlingite* correspondent aux formules : $2\text{Bi}^2\text{Te}^3.\text{Bi}^2\text{S}^3$ et $\text{Bi}^4\text{S}^3\text{Te}$ [Muthmann et Schröder ⁽⁴⁴⁴⁾, Berzélius ⁽⁴⁴⁵⁾].

Le tellure et le bismuth peuvent du reste s'unir en proportions variables pour donner de véritables alliages. On peut le préparer très facilement par fusion, dans un courant très lent d'hydrogène, des deux corps finement pulvérisés. Les mélanges avec excès de tellure fondent lentement en une masse d'un gris foncé. Par refroidissement, on obtient un régule dont l'aspect rappelle celui de l'argent, et qui se brise facilement. Avec un excès de bismuth, la masse refroidie possède aussi l'éclat métallique, mais se casse difficilement (Gutbier) ^(445 a).

Bromoazoture de bismuth. — Ce composé, BiAz^2Br , a été signalé à propos du bromure (Muir) ⁽²⁵⁵⁾.

Azotates de bismuth. — On connaît le sel neutre $(\text{AzO}^3)^3\text{Bi}, 5\text{H}^2\text{O}$. Ce sel se dissocie, au contact de l'eau, en sel basique et acide azotique. L'équilibre est atteint lorsque la concentration de la liqueur en acide azotique parvient à une certaine valeur, comme l'a démontré tout d'abord Ditte ⁽⁴⁴⁸⁾, [Voy. Le Chatelier ⁽⁴⁴⁹⁾]. En analysant le résidu obtenu par décomposition du nitrate neutre au moyen de quantités d'eau variables, on obtient des mélanges de compositions également diverses et formés de sel basique et de sel neutre non décomposé. Cette façon de se comporter du nitrate de bismuth neutre explique sans doute le nombre si considérable de « sels basiques » décrits.

Azotate neutre de bismuth $(\text{AzO}^3)^3\text{Bi}, 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se forme facilement en traitant du bismuth par l'acide azotique de densité 1,2 à 1,5. La dissolution s'effectue bien à chaud. Si le bismuth est pur, la solution est limpide. Le bismuth commercial laisse un résidu. On filtre sur de l'amianté et on évapore. Par concentration, on obtient de

⁽⁴⁴⁵⁾ BALCH. Am. J. Sc. (2)-35-99-1865. — ⁽⁴⁴⁴⁾ MUTHMANN et SCHRÖDER. Z. Kryst. 29-140-1897. — ⁽⁴⁴⁵⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 1-271-1824. — ^(445 a) GUTBIER. Z. anorg. Ch. 31-331-1902. — ⁽⁴⁴⁶⁾ VIOLI. Ber. Chem. Gesell. 10-295-1877. — ⁽⁴⁴⁷⁾ NILSON. B. Soc. Ch. (2)-23-404-1875. — ⁽⁴⁴⁸⁾ DITTE. C. R. 79-956-1874. — ⁽⁴⁴⁹⁾ LE CHATELIER. C. R. 100-757-

gros prismes incolores qui, contrairement au dire de certains auteurs, renferment 5 molécules d'eau de cristallisation (et non $4,5\text{H}_2\text{O}$)^(451 à 461). Yvon admet $5,5\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁴⁶¹⁾.

Le nitrate, isomorphe avec le nitrate de didyme, fond à $75^{\circ},5$ dans son eau de cristallisation avec formation d'un sel basique insoluble $\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot \text{Az}^2\text{O}^5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁽⁴⁵⁹⁾. Déjà, en le maintenant à 50° , il se décompose en donnant le composé $\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{Az}^2\text{O}^5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁽⁴⁵⁷⁾. [$D = 2,85$]⁽⁴⁶⁵⁾.

Le même sel basique se produit encore en abandonnant le sel neutre sur de l'acide sulfurique et de la soude. (Yvon)⁽⁴⁶¹⁾. Chauffé plus fortement, vers 260° , il perd de l'eau, des vapeurs nitreuses et laisse un résidu de sesquioxyde.

Le nitrate de bismuth est décomposé par l'eau avec formation de sel basique : le terme ultime de décomposition par l'eau bouillante est, d'après Rutten, le sel $2\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot \text{Az}^2\text{O}^5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ditte, Yvon). Pour une dilution de 1 partie de sel pour 50 000 parties d'eau, la solution ne renferme plus trace de bismuth (Antony et Gigli)^(461 a).

Le sel neutre se dissout dans les solutions de mannite avec formation de sels dans lesquels l'acide azotique est remplacé en tout ou en partie par la mannite (Vanino et Heuser)⁽⁴⁶⁶⁾. Il est soluble dans l'ammoniac liquide, en présence de nitrate d'ammonium (Franklin et Kraus)⁽⁴⁶⁷⁾.

Muspratt a étudié l'action de l'acide sulfureux sur ce composé⁽⁴⁶⁸⁾.

Des solutions de nitrate de bismuth, les alcalis, comme du reste l'ammoniac, précipitent à chaud une poudre jaune constituée par de l'oxyde. Avec des solutions très étendues, le précipité est constitué par un sel basique⁽⁴⁶⁹⁾.

La réfraction des solutions de nitrate de bismuth a été étudiée par Baden Powel et par Ditscheiner^(469 a et b).

Ce sel fournit des cristaux mixtes avec les nitrates des terres rares^(451 a).

Hydrate $(\text{AzO}^3)^3\text{Bi} + 4,5\text{H}_2\text{O}$. — Il s'obtient en traitant l'hydrate précédent par l'acide azotique. Il est cristallisé en rhombododécaèdres qui attirent l'humidité et se transforment en hydrate à $5\text{H}_2\text{O}$ [Rutten, Ditte⁽⁴⁴⁵⁾].

Hydrate $(\text{AzO}^3)^3\text{Bi} + 2\text{H}_2\text{O}$. — Il se forme dans des conditions mal définies. Rutten l'a obtenu quelquefois en chauffant l'hydrate à $5\text{H}_2\text{O}$ à $75^{\circ},5$,

1885. — ⁽⁴⁵¹⁾ DUFLOS. J. Ph. Ch. Schweig. **68**-191-1875. — ⁽⁴⁵²⁾ ORDWAY. Am. J. Sc. [2] **27**-14-1859. — ⁽⁴⁵³⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Gilbert **40**-286-1812. — ⁽⁴⁵⁴⁾ GRAHAM. An. Chem. Pharm. Lieb. **29**-15-1859. — ⁽⁴⁵⁵⁾ GLADSTONE. Mem. Chem. Soc. **3**-480-(1845-48). — ⁽⁴⁵⁶⁾ HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. **63**-85-1844. — ⁽⁴⁵⁷⁾ RUGE. J. prakt. Chem. **96**-115-1865. — ⁽⁴⁵⁸⁾ FREUNDL. Chemical Gazette Francis **2**-128-1844. — ⁽⁴⁵⁹⁾ RUTTEN. Z. anorg. Chem. **30**-542-1902. — ^(459 a) DE SCHULTEN. B. Soc. Chim. **29**-721-1903. — ⁽⁴⁶⁰⁾ HEINTZ. J. prakt. Chem. (1) **45**-107-1848. — ⁽⁴⁶¹⁾ YVON. C. R. **84**-1161-1877. — ^(461 a) ANTONY et GIGLI. Gazzet. ch. ital. **28**-247-1898. — ⁽⁴⁶²⁾ DITTE. C. R. **84**-1517-1877. — ⁽⁴⁶³⁾ DITTE. An. Ch. Ph. (5) **18**-520-1870. — ⁽⁴⁶⁴⁾ JANSSEN. Ar. Pharm. (2) **68**-1 et 129-1851; **77**-241 et **78**-1-1854. — ⁽⁴⁶⁵⁾ BODMAN. Ber. Chem. Gesell. **31**-1237-1898. — ^(465 a) LAWS. Amer. J. Sc. (5) **14**-281-1877. — ⁽⁴⁶⁶⁾ VANINO et HAUSER. Z. anorg. Chem. **28**-210-1901. — ⁽⁴⁶⁷⁾ FRANKLIN et KRAUS. Am. Chem. J. **20**-827-1808. — ⁽⁴⁶⁸⁾ MUSPRATT. An. Chem. Pharm. Lieb. **50**-286-1844. — ⁽⁴⁶⁹⁾ SCHÄFFNER. An. Chem. Pharm. Lieb. **51**-172-1844. — ^(469 a) BADEN POWEL. An. Ph. Chem. Pogg. **69**-110-1846. — ^(469 b) DITTE

ajoutant à la masse fondue de l'hydrate à $1,5\text{H}^2\text{O}$ et agitant le mélange quelques heures à 72° .

Hydrate (AzO^3)⁵ Bi + $6\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel n'a été obtenu que sous forme de cristaux mixtes avec les nitrates des terres rares, le nitrate de didyme par exemple. De l'étude de ces cristaux, on déduit pour la densité la valeur 2,762 (Bodnan).

Sous-azotate de bismuth pharmaceutique. — Le produit pharmaceutique ne représente pas un composé défini, mais un mélange dont la composition varie dans des limites assez étendues, suivant le mode de préparation (⁴⁷⁰ à ⁴⁸⁸).

Azotates basiques. — Bi^2O^3 . $2\text{Az}^2\text{O}^5$. $2\text{H}^2\text{O}$ (Rutten). — Cristaux dont l'angle d'extinction est de 40° environ.

— Bi^2O^3 . Az^2O^5 . $2\text{H}^2\text{O}$. — C'est le premier terme de décomposition du sel neutre par une grande quantité d'eau [Dulk (⁴⁷⁰), Becker (⁴⁸⁹), Jansen (⁴⁶¹), Ruge (⁴⁸⁷), Laurent (⁴⁸⁴), Heintz (⁴⁸⁶) et Rutten (⁴⁸⁵)]. Le sel se présente sous forme de tables à aspect nacré, à contours hexagonaux. $D_{150} = 4,928$ (^{489 a}). On l'obtient encore en traitant le sel neutre par de l'acide azotique dont la concentration est moindre que 6 pour 100. Il est soluble dans beaucoup d'eau, la solution laisse déposer des cristaux du sel Bi^2O^3 . $5\text{Az}^2\text{O}^5$, 8 ou $9\text{H}^2\text{O}$.

De Schulten admet pour ce sel la formule : $5\text{Bi}^2\text{O}^3$. $5\text{Az}^2\text{O}^5$ + $9\text{H}^2\text{O}$.

— Bi^2O^3 . Az^2O^5 . H^2O . — On peut l'obtenir en chauffant vers 78° le sel neutre, comme l'ont montré Gladstone (⁴⁸⁵), Ruge (⁴⁸⁷) Graham (⁴⁸⁴) et Becker (⁴⁸⁹). Il se forme aussi en abandonnant l'hydrate précédent au contact de la liqueur où il s'est produit, ou encore lorsqu'on le traite par de l'acide azotique étendu (Rutten). On le prépare très facilement en chauffant au bain-marie une partie du sel neutre avec une partie d'eau. Suivant son mode de formation, il se présente en cristaux vraisemblablement monocliniques ou en prismes hexagonaux [Butleroff (⁴⁹⁰), Allan (⁵⁰⁵)].

— $6\text{Bi}^2\text{O}^3$. $5\text{Az}^2\text{O}^5$. 8 ou $9\text{H}^2\text{O}$. — Rutten l'a obtenu dans diverses circonstances, entre autres en abandonnant 2 à 4 jours, à la température ordinaire, les solutions du composé Bi^2O^3 . Az^2O^5 . $2\text{H}^2\text{O}$. De Schulten l'a préparé très simplement par dilution des eaux mères d'où ce sel s'est déposé. Il est en cristaux monocliniques dont l'angle d'extinction est 90° .

SCHNEIDER. Sitz. Akad. Wien. 49-526-1864. — (⁴⁷⁰) DULK. Repert. Pharm. Büchner (2)-33-1-1844. — (⁴⁷¹) HERBERGER. Repert. Pharm. Büchner. 55-280-1856. — (⁴⁷²) BÜCHNER. Repert. Pharm. Büchner. 55-506-1856. — (⁴⁷⁵) CÄDET. J. Pharm. 1-46-1809. — (⁴⁷⁴) BAYLOR. Transaction of the medical Society of the state of Virginia. Session annuelle 2-415-1879. — (⁴⁷⁶) SALISBURY. The Chicago medical Times 36-601-1878. — (⁴⁷⁶) UNDERHILL. The Cincinnati Lancet and Observations (2)-1-251-1878. — (⁴⁷⁷) LASSAIGNE. J. Pharm. Ch. (5)-20-555-1851. — (⁴⁷⁸) GLÉNARD Bager's Pharm. Centr. Bl. 568-1865; Chem. Centr. Bl. (2)-592-1866. — (⁴⁷⁹) BÉCHAMPS. J. Pharm. Ch. (3)-32-550-1857. — (⁴⁸⁰) RICHE. C. R. 86-1502-1878. — (⁴⁸¹) CARNOT. C. R. 86-718-1878. — (⁴⁸²) CHAPPUIS et LINSIER. C. R. 87-169-1878. — (⁴⁸⁵) CARNOT. C. R. 87-208-1878. — (⁴⁸⁴) BOUCHER. B. général de thérapeutique 94-515-1878. — (⁴⁸³) GRANDVAL. Union médicale et scientifique du Nord-Est, Reims (2)-189-1878. — (⁴⁸⁹) CARLES. J. Pharm. Ch. (4)-28-597-1878. — (⁴⁸⁷) STARTING. Ar. der Pharm. (5)-13-411-1878. — (⁴⁸⁸) ADRIANTZ. Jahreshb. 258-1868. — (⁴⁸⁹) BECKER. Ar. der Pharm. (2)-55-51 et 120-1848. — (⁴⁹⁰) BECKER. Ar. der

On peut le préparer en traitant à chaud le sel neutre avec 24 parties d'eau jusqu'à ce que le précipité soit cristallin [Becker ⁽⁴⁸⁹⁻⁴⁹⁰⁾, Janssen ⁽⁴⁶⁴⁾, Ruge, Heintz, Allan ⁽⁵⁰⁵⁾]. Suivant De Schulten, les analyses concordent mieux avec la formule $5 \text{ Bi}^2 \text{ O}^3 \cdot 4 \text{ Az}^2 \text{ O}^5 \cdot 8 \text{ H}^2 \text{ O}$. $D_{150} = 5,290$.

— $10 \text{ Bi}^2 \text{ O}^3 \cdot 9 \text{ Az}^2 \text{ O}^5 \cdot 7$ ou $8 \text{ H}^2 \text{ O}$. — Il se forme en traitant le sel neutre par 10 parties d'eau à 70° . Il est en cristaux rhombiques dont l'angle d'extinction est de 90° (Rutten).

— $2 \text{ Bi}^2 \text{ O}^3 \cdot \text{Az}^2 \text{ O}^5 \cdot \text{H}^2 \text{ O}$. — C'est le produit ultime de décomposition par l'eau bouillante des sels neutres ou basiques [Ruge, Lüddecke ⁽⁴⁹¹⁾, Ditte ⁽⁴⁹²⁾, Rutten, Allan ⁽⁵⁰⁵⁾]. [Comparer Yvon et Butleroff ⁽⁴⁹⁶⁾]. Chauffé en tube scellé avec un grand excès d'eau et en présence de morceaux de marbre, il est complètement décomposé à $200-205^\circ$, avec formation d'oxyde $\text{Bi}^2 \text{ O}^3$ cristallisé (Rousseau et Tite) ⁽⁴⁹⁷⁾.

L'existence des sels basiques suivants paraît bien douteuse à la suite des recherches de Rutten : $5 \text{ Bi}^2 \text{ O}^3 \cdot 4 \text{ Az}^2 \text{ O}^5 \cdot 9 \text{ H}^2 \text{ O}$ décrit par Becker et Janssen ; $4 \text{ Bi}^2 \text{ O}^3 \cdot 5 \text{ Az}^2 \text{ O}^5 \cdot 9 \text{ H}^2 \text{ O}$ [Duflos ⁽⁴⁸¹⁾, Herberger ⁽⁴⁷¹⁾] ; $5 \text{ Bi}^2 \text{ O}^3 \cdot 3 \text{ Az}^2 \text{ O}^5 \cdot 6 \text{ H}^2 \text{ O}$; $5 \text{ Bi}^2 \text{ O}^3 \cdot 3 \text{ Az}^2 \text{ O}^5 \cdot 8 \text{ H}^2 \text{ O}$ ^(494 et 498 à 505).

Usages. — Les sous-nitrates sont employés comme antiseptiques en médecine ; dans l'industrie, on les emploie pour empêcher les fermentations secondaires qui peuvent se produire, par exemple, pendant la préparation de l'alcool (Gayon et Dupetit) ⁽⁵⁰⁶⁾.

Azotate acide de bismuth. — Un azotate acide a été décrit par Ordway ⁽⁴⁸³⁾.

Chlorure de bismuth nitré. — Le peroxyde d'azote se combine directement avec le trichlorure de bismuth. En opérant à la température de fusion du chlorure, on obtient après refroidissement une masse jaune de composition $\text{BiCl}^3 \cdot \text{AzO}^2$. Chauffé, ce chlorure nitré donne l'oxychlorure BiOCl . A froid, à l'air sec, il est stable. L'eau donne un dégagement de vapeurs nitreuses. Le chlore ne l'attaque pas. Le benzène le décompose avec formation d'une masse noire, en même temps qu'il se colore en jaune.

L'oxyde nitrique bien pur est sans action sur le chlorure de bismuth ; mais, s'il renferme des traces de peroxyde d'azote, il le colore rapidement en jaune (V. Thomas).

— $\text{BiCl}^3 \cdot \text{AzOCl}$. — Poudre orangée (Sudborough) ⁽³⁷²⁾.

Phosphures de bismuth. — Le bismuth ne se combine pas au phosphore. A la température de fusion, il peut en dissoudre de très petites quantités (Granger) ⁽⁵⁰⁹⁾ ^(508 à 510 et 514).

Pharm. (2)-79-1-1854. — ⁽⁴⁹¹⁾ LÜDDECKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 140-277-1866. — ⁽⁴⁹²⁾ DITTE. C. R. 79-956-1874. — ⁽⁴⁹³⁾ YVON. B. Soc. Ch. 27-491-1877. — ⁽⁴⁹⁴⁾ LAURENT. An. Ch. Ph. (3)-36-555-1852. — ⁽⁴⁹⁵⁾ GROUVELLE. An. Ph. Ch. (2)-19-157-1822. — ⁽⁴⁹⁶⁾ BUTLEROFF. Chem. Centr. Bl. 660-1880. — ⁽⁴⁹⁷⁾ ROUSSEAU et TITE. C. R. 115-174-1892. — ⁽⁴⁹⁸⁾ FISCHER et GRITZNER. Ar. der Pharm. 232-460-1894. — ⁽⁴⁹⁹⁾ THOMAS. Ber. Chem. Gesell. 8-119-1898. — ⁽⁵⁰⁰⁾ VIGGERS. Canstatt's Jahresb. für Pharm. 11-105-1851. — ⁽⁵⁰¹⁾ JACQUELAIN. An. Ch. Ph. (2)-66-115-1857. — ⁽⁵⁰²⁾ FREMY. J. Pharm. Ch. 50-1843. — ^(502 a) LÖWE. J. prakt. Chem. 74-341-1858. — ⁽⁵⁰³⁾ PHILLIPS. J. Pharm. Tr. 13-688. — ⁽⁵⁰⁴⁾ ULGREN. Berzelius Jahresb. 17-169. — ⁽⁵⁰⁵⁾ ALLAN. Am. Chem. J. 25-307-1901. — ⁽⁵⁰⁶⁾ GAYON et DUPETIT. C. R. 103-885-1886.

L'action de l'hydrogène phosphoré sur le trichlorure de bismuth fournit, à 100°, un dégagement d'acide chlorhydrique. Le résidu est constitué par une masse qui représente, d'après Cavazzi, un phosphure de bismuth $\text{Bi P}^{(266a)}$.

— $\text{P}(\text{BiBr}^3)^2$. — Ce composé a été obtenu par Cavazzi et Tivoli par l'action du phosphure d'hydrogène PH^3 sur le tribromure $(^{270})$.

Hypophosphite de bismuth. — Hada l'a obtenu par addition d'une solution de nitrate de bismuth à une solution d'hypophosphite de potassium. C'est une poudre blanche cristalline, assez stable lorsqu'elle est sèche. Lorsqu'on la chauffe, elle se décompose d'après l'équation :



Phosphite de bismuth $(\text{PO}^3\text{H})^2\text{Bi} + 5\text{H}^2\text{O}$. — Rose $(^{512})$ l'avait obtenu en ajoutant à une dissolution d'oxyde de bismuth dans l'acide chlorhydrique de l'ammoniaque jusqu'à trouble persistant, puis une solution concentrée de trichlorure de phosphore dans l'ammoniaque. Grützner $(^{513})$ l'a préparé bien cristallisé avec $5\text{H}^2\text{O}$ en dissolvant l'oxyde $\text{Bi}(\text{OH})^3$ dans un excès d'acide phosphoreux.

Orthophosphate de bismuth PO^4Bi . — Heintz l'a obtenu en traitant, par du phosphate de soude, une solution acide de nitrate de bismuth $(^{514})$. D'après De Schulten, on l'obtient bien cristallisé en prismes monocliniques en dissolvant dans un grand ballon 15 grammes d'azotate neutre à $5\text{H}^2\text{O}$ et 7 grammes de phosphate de soude cristallisé dans l'acide azotique concentré et un peu d'eau. La solution, chauffée au bain-marie, laisse déposer les cristaux lorsqu'on y fait tomber de l'eau goutte à goutte et très lentement. $\text{D}_{13} = 6,525^{(459a)}$. Le sel est insoluble dans l'acide azotique dilué (Chancel) $(^{515})$. L'eau est sans action, mais les alcalis, surtout les alcalis fixes, le décomposent complètement (Caven et Hill) $(^{516})$. Il est un peu soluble dans les solutions de chlorure. Toutefois, d'après Montemartini et Egidi, l'eau froide lui enlève à la longue de l'acide phosphorique. Avec de l'eau à l'ébullition, la décomposition reste limitée $(^{517})$.

Chauffé dans un courant d'hydrogène, il se réduirait en laissant un résidu de bismuth, retenant un peu de phosphore. L'oxyde de carbone et l'acide carbonique ne l'attaquent pas.

Orthophosphate basique de bismuth $2\text{PO}^4\text{Bi} + 3\text{Bi}^2\text{O}^3$. — Cavazzi $(^{518})$ l'a obtenu en précipitant une solution ammoniacale de phosphate de soude par une solution ammoniacale de citrate de bismuth. C'est un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique.

— $(^{507})$ GRANGER. Thèse doct. Paris, 1898. — $(^{508})$ MARX. J. Ph. Ch. Schweig. 58-471-1850. — $(^{509})$ CAVAZZI. Gazzet. ch. ital. 14-219-1884. — $(^{510})$ LANDGREBE. J. Ph. Ch. Schweig. 55-100-1829. — $(^{511})$ HADA. J. Chem. Soc. 67-229-1895. — $(^{512})$ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 9-45-1827. — $(^{513})$ GRÜTZNER. Ar. der Pharm. 235-693-1897. — $(^{514})$ HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 63-559-1844. — $(^{515})$ CHANCEL. C. R. 50-416-1860. — $(^{516})$ CAVEN et HILL. J. Soc. Chem. Ind. 16-29-1897. — $(^{517})$ MONTEMARTINI et EGIDI. Gazzet. ch. ital. (2)-30-577-1900.

Pyrophosphate de bismuth (P^2O^7)⁵¹⁹Bi⁴. — Il a été obtenu par Schwarzenberg et Chancel⁽⁵¹⁹⁾ par double décomposition entre le nitrate de bismuth et le pyrophosphate de soude. L'oxyde de bismuth, dissous jusqu'à saturation dans le sel de phosphore chauffé au rouge blanc, fournit aussi du pyrophosphate qu'on peut, avec quelques précautions, obtenir par cette méthode en tables hexagonales (Wallroth)⁽⁵²⁰⁾.

Chauffé, en présence d'un excès de nitrate acide de bismuth, ce pyrophosphate se transforme instantanément et complètement en orthophosphate. L'action de l'eau l'amène à l'état d'orthophosphate.

Métaphosphates de bismuth. — Le sel de Graham (métaphosphate de soude) donne avec les solutions de nitrate de bismuth un précipité blanc qui, par agitation, se prend en une masse résineuse, soluble dans un excès de sel de soude (Rose)⁽⁵²¹⁾. Persoz l'a obtenu également par l'action, sur les solutions de nitrate, de l'acide métaphosphorique et de l'ammoniaque. Par ébullition en présence d'un excès de sel de bismuth, il se transforme facilement en orthophosphate (Chancel).

En fondant l'oxyde de bismuth avec un excès d'acide métaphosphorique et laissant lentement refroidir, Fleitmann a obtenu une masse cristalline qu'il considère comme un tétramétaphosphate⁽⁵²²⁾ (voyez Acides phosphoriques). L'eau transforme le métaphosphate en orthophosphate.

Thio-orthophosphate de bismuth BiS⁴P. — Glatzel⁽⁵²³⁾ l'a obtenu en chauffant un mélange de 42^{gr},80 de trichlorure de bismuth et 40 grammes de pentasulfure de phosphore. Le résidu constitue le thiophosphate, masse grise cristalline, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le benzène, l'acide acétique glacial et l'acide sulfurique étendu. L'acide chlorhydrique en dégage de l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfurique concentré donne de l'anhydride sulfureux. L'acide azotique et l'eau régale l'attaquent rapidement avec dépôt de soufre. La soude, la potasse et l'ammoniaque le décomposent facilement.

Arséniures de bismuth. — Ces combinaisons sont très mal connus. D'après Descamps⁽⁵²⁴⁾, en fondant du bismuth métallique avec un excès d'arsenic, sous une couche d'acide borique, on obtient, en opérant à la température la plus basse possible, une matière de composition Bi⁵As⁴. D. = 8.45⁽⁵²⁶⁻⁵²⁷⁾.

Arsénite de bismuth AsO³Bi + 5H²O. — Stavenhagen, en faisant réagir une solution aqueuse d'acide arsénieux sur du chlorure double de bismuth et de sodium dissous lui-même dans une solution de sel marin, a obtenu un précipité blanc correspondant à peu près à la formule AsO³Bi. 5H²O⁽⁵²⁸⁾.

— (519) CAVAZZI. Gazzet. ch ital. 14-280-1884. — (520) SCHWARZENBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. 65-160-1848. — (521) WALLROTH. B. Soc. Ch. (2)-39-316-1885. — (522) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 76-5-1849. — (523) FLEITMANN. An. Ph. Chem. Pogg. (78-255 et 558-1849. — (524) GLATZEL. Z. anorg. Chem. 4-186-1895. — (525) DESCAMPS. C. R. 86-1065-1878. —

Arséniates de bismuth. — Ils se rencontrent à l'état naturel (voyez *Bismuth*). Citons, entre autres, parmi les produits naturels, l'*Atlestite* $As^2O^5 \cdot 3Bi^2O^3 \cdot 2H^2O$ (⁵²⁰⁻⁵³⁰).

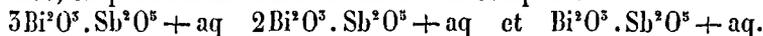
Berzélius a signalé l'existence de l'arséniate $2Bi^2O^3 \cdot 3As^2O^5$, mais Salkowsky qui a repris l'étude de l'action de l'acide arsénique sur les sels de bismuth, a toujours obtenu l'arséniate neutre $Bi^2O^3 \cdot As^2O^5 \cdot H^2O$, quel que soit le mode opératoire (^{531, 533}). C'est une poudre blanche qui perd son eau à 120°, insoluble dans l'acide azotique même concentré, soluble dans l'acide chlorhydrique. L'eau le décompose avec formation probable de sel basique.

De Schulten a obtenu l'arséniate anhydre $Bi^2O^3 \cdot Az^2O^5$ (AzO^4Bi) dans les mêmes conditions que le phosphate correspondant. Il est en prismes monocliniques de $D_{15} = 6,142$.

Cavazzi (⁵¹⁸) a préparé un arséniate basique $4Bi^2O^3 \cdot As^2O^5$, dans les mêmes conditions que le phosphate correspondant. Il forme un précipité blanc insoluble dans l'eau, soluble dans les acides.

Antimoniure de bismuth. — Le bismuth et l'antimoniate peuvent être fondus ensemble en toutes proportions. Aucun composé défini n'a été signalé (Marx) (⁵²⁶). Les produits naturels renfermant de l'antimoine et du bismuth ont été décrits à propos de l'état naturel de ce métalloïde.

Antimoniates de bismuth. — Cavazzi (⁵³¹) a signalé un sel neutre et des sels basiques. Tous ces sels se forment par l'action d'une solution concentrée d'antimoniate de potasse sur une solution étendue de citrate de bismuth ammoniacal; suivant la quantité d'antimoine ajoutée, on peut obtenir successivement les composés



Sulfoantimoniate. — Ce composé a été décrit par Rammelsberg (⁵³⁵).

VICTOR THOMAS,

Maître de conférences à l'Université de Clermont.

1878. — (⁵²⁰) MARX. J. Ph. Ch. Schweiger. **58-464**. — (⁵²⁷) BERGMANN. Opuscul. 1785. — (⁵²⁸) STRAVENHAGEN. J. prakt. Chem. (2)-**51-35-1895**. — (⁵²⁹) BUSZ. Z. f. Kryst. **15-616-1889**. — (⁵³⁰) RATH. An. Ph. Chem. Pogg. **136-422-1869**. — (⁵³¹) CAVAZZI. Gazzet. ch. ital. **15-37-1885**. — (⁵³²) SCHNEIDER. J. prakt. Chem. (2)-**20-418-1879**. — (⁵³³) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. **52-193-1841**. — (⁵³⁴) P. CURIE et Mme L. CURIE. C. R. **127-175-1098**; **129-714-1899**; **134-85-1902**. — (⁵³⁵) STEFAN MEYER et EGON. R. Y. Schweidler Physikal. Zeitsch. n° 10, 115. — (⁵³⁶) Giesel Ahrens Sammlung. Chem. und Chem. techn. Vorträge. **7-1**. — (⁵³⁷) W. MARCKWALD. Ber. Chem. Gesell. **35-2285-1902**; Chem. Zeitung. **26-895-1902**. — (⁵³⁸) HENRI BECQUEREL. C. R. **136-109-431-1905**. — (⁵³⁹) GIESEL. Ber. Chem. Gesell. **35-3608-1905**; **36-728-1905**.

VANADIUM $v = 51,2$

État naturel. — Le vanadium n'existe pas à l'état libre dans la nature; un nombre assez restreint de minéraux le renferment comme élément constituant, mais sa diffusion est très grande, et beaucoup de minerais, de roches primitives ⁽¹⁾ même, en contiennent de faibles quantités. Les espèces minéralogiques riches en vanadium sont le plus souvent des vanadates métalliques. Teschemacher ⁽²⁾ a signalé cependant la *vanadine*, enduits terreux jaunes d'acide vanadique sur cuivre natif (lac Supérieur). Goyder ⁽³⁾ a trouvé près de Burra (Australie) des gîtes importants d'un nouveau minéral, la *Sulvanite* ($V^2S^5, 3Cu^2S$).

Parmi les vanadates naturels nous citerons les suivants : *Vanadiolite* ⁽⁴⁾ et *Calcovanadite*, vanadates de calcium peu abondants; *Descloizite* ⁽⁵⁾ (V^2O^7Ph), *Vanadinite* ⁽⁶⁾ et *Endlichite* ⁽⁷⁾, chlorovanadates de plomb [Zimapan (Mexique) ⁽⁸⁾, Arizona ⁽⁹⁾, Ecosse ⁽¹⁰⁾, Italie ⁽¹¹⁾, Suède, Oural, Afrique du Sud ⁽¹²⁾, Carinthie ⁽¹³⁾, Espagne, etc.] : quelques vanadinites rouges se décolorent à la lumière ⁽¹⁴⁾; *Brakebuschite* ⁽¹⁵⁾, *Déchenite* ⁽¹⁶⁾, *Aréoxène*, *Eusynchite* ⁽¹⁷⁾, vanadates de plomb et de zinc de composition voisine; *Chileite* ⁽¹⁸⁾, vanadate de plomb et de cuivre (Chili); *Mottramite* ⁽¹⁹⁾, *Psittacinite* ⁽²⁰⁾, vanadates basiques hydratés de plomb et de cuivre; *Volborthite* ⁽²¹⁾, *Calcovolborthite* ⁽²²⁾, vanadates de cuivre et calcium; *Pulchélite* ⁽²³⁾, vanadate de bismuth [Schneeberg (Saxe)]; *Carnotite* ⁽²⁴⁻²⁵⁾, sables alluvionnaires contenant du vanadate d'urane (Colorado); *Roscoelite* ⁽²⁶⁾, mica vanadié du Colorado; *Ardennite* ⁽²⁷⁾, vanadosilicate d'alumine et manganèse ⁽²⁸⁾ [Ottrez (Belgique)]; *Eosite* ⁽²⁹⁾, vanado-molybdate de plomb; *Lawrowite* ⁽³⁰⁻³¹⁾. Le phosphate de calcium de Ehl ⁽³²⁾ contient jusqu'à 7 pour 100 d'acide vanadique et peut être considéré comme un minéral de vanadium.

(1) DIEULAFAIT. C. R. **93**-807-1881. — (2) TESCHEMACHER. Am. J. Sc. (2)-**11**-255-1854; Jahresh. **761**-1851. — (3) GOYDER. J. Chem. Soc. **77**-1094-1900. — (4) HERMANN. J. prakt. Chem. **4**-445-1870. — (5) DAMOUR. An. Ch. Ph. **41**-72-1854. — (6) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **29**-455-1853. — (7) GOLDSCHMIDT. Z. Kryst. **32**-561-1899. — (8) DEL RIO. An. Ph. Gilbert. **18**-122-1804. — (9) BLACKE. Am. J. Sc. (5)-**28**-145-1884. — (10) DAMOUR. An. Min. (5)-**11**-161-1857. — (11) DOMENICO LOVISATO. Atti Ac. Lincei, (5)-**12**-2-81-1903. — (12) MASKELYNE. J. Chem. Soc. **25**-1053-1872. — (13) TSCHERNAK. Sitz. Akad. Wien. **44**-157-1861; Répertoire chimie pure, **3**-425-1861. — (14) WEINSCHENK. Z. anorg. Chem. **12**-577-1896. — (15) DÖRING. Z. Geologie Gesellschaft **32**-711-1880. — (16) BERGMANN. An. Ph. Chem. Pogg. **80**-395-1850. — (17) FISCHER et NESSLER. Ber. Chem. Gesell. Freiburg, 1854. — (18) KENNGOTT. Mohs'sche Mineralogie, 28-1855. — (19) ROSCOE. Proc. Roy. Soc. **25**-111-1876. — (20) GENTH. Am. J. Sc. (5)-**12**-55-1876. — (21) HESSEL. Bul. Ac. Pétersb. **4**-21-1858. — (22) CREBNER. An. Ph. Chem. Pogg. **74**-546-1848. — (23) FRENZEL. J. prakt. Chem. (2)-**4**-227-1874. — (24) FRIEDEL et CUMENGE. C. R. **128**-552-1899. — (25) HILFBRAND et RANSONNE. Am. J. Sc. **10**-120-1900. — (26) BLACKE. Am. J. Sc. **12**-31-1876. — (27) PISANI. C. R. **75**-1542-1872; C. R. **77**-529-1873. — (28) LASAUX et BETTENHARFF. Ber. nieder. Gesell. **29**-189-1872. — (29) SCHRAUF. Sitz. Akad. Wien. (1)-**63**-176-1871. — (30) KOKSCHAROW. B. Ac. Pétersb. **11**-78-1866. — (31) HERMANN. B. Soc. Nat. Moscou, **42**-254-1870. — (32) BERG-

Analyses des Minéraux de Vanadium. (Consulter Dana, *Descriptive Mineralogy*, 6^e édition. 1905).

NOM DU MINÉRAL	DENSITÉ	V ² O ⁵ %	As ² O ⁵ %	PbO %	ZnO	CuO	MnO	CaO	MgO	AUTRES SUBSTANCES
Deslozite (1) (province de Cordoba).	6,08	22,74	»	56,48	16,60	»	1,16	»	»	Cl : 0,24; H ² O : 2,54.
Cuprodeslozite (2).	6,06	17,40	4,78	53,90	11,40	8,80	5,20	»	»	»
Eusynchite (3) (Hofsgrund, Bade).	5,596	24,22	0,50	57,66	15,80	0,68	»	»	»	»
Aréoxène (4).	»	47,04	10,66	55,26	18,56	»	»	»	»	»
Déchenite.	»	41,16	»	52,92	»	»	»	»	»	»
Calcovorborthite (Thuringe).	5,495	39,02	»	»	58,27	0,52	16,65	0,92	H ² O : 5,05; gangue 0,70.	»
Vorborthite (5).	»	44,55	»	»	40,70	»	4,80	1,52	BaO : 4,60; H ² O : 53,85.	»
Brackbauschite (7) (Cordoba).	»	25,52	0,12	61,00	1,29	0,42	4,77	»	»	FeO : 4,65; H ² O : 2,05.
Psittacinite (8) (Laurium).	»	25,53	»	50,75	1,55	18,40	»	»	»	H ² O : 4,25.
Mottramite (9) (Angleterre).	5,894	47,14	»	50,97	2,52	19,10	»	2,15	0,26	SiO ² : 1,06; H ² O : 5,65.
Chilteite (10) (Mina-Grande).	»	45,5	4,6	54,9	»	14,6	»	0,5	»	PbCl ² : 0,5; (FeAl) ² O ³ : 3,5; H ² O : 2,70; SiO ² : 1,00.
Vanadinite.	5,96	44,85	»	»	»	54,45	»	2,61	»	SiO ² : 15,61; (FeAl) ² O ³ : 2,5.
Vanadinite (11) de Vanlockead.	»	17,92	»	75,97	»	»	»	5,02	»	Cl : 2,54.
Vanadinite (12) de l'Arizona.	6,847	49,62	4,41	77,28	»	»	»	»	»	Cl : 2,40.
Endlichite (13).	6,864	7,94	10,73	79,15	»	»	»	»	»	(FeAl) ² O ³ : 15,58; SiO ² : 41,25; H ² O : 4,96; K ² O : 8,25.
Roscolite (9).	2,902	28,85	»	»	»	»	1,45	0,61	1,96	H ² O : 4,96; K ² O : 8,25.
Ardennite (14) (Oltrez).	5,62	9,14	»	»	»	»	25,95	2,05	5,42	H ² O : 4,04.
Carnotite (15) (Colorado).	»	20,12	»	»	»	»	»	»	»	U ² O ⁵ : 65,54; H ² O : 5,95; K ² O : 10,57.
Puchericite (16) (Schneeberg, Saxe).	6,25	22,19	5,66	1,54	»	»	»	»	»	Bi ² O ³ : 73,16.

(1) RAMMELSBERG, Sitz. preuss. Akad. 656-1880. — (2) PRANK, Bull. Min. (2)-38-1889. — (3) RAMMELSBERG, Sitz. preuss. Akad. 40-1864. — (4) BERGMANN, Jahrbuch Mineral. 397-1857. — (5) GERTH, Ann. Phil. Soc. Philadelphie. 17-122-1877. — (6) DERRING, — (7) PRANK, C. R. 92-1292-1881. — (8) ROSCOE, Proc. Roy. Soc. 25-141-1876. — (9) DONEY, Ann. Min. 74-130-1848. — (10) FRENZEL, Min. Mittheilungen. 3-304-1880. — (11) RAMMELSBERG, Mineralogie 252-1880. — (12) GERTH et COLLIE, I. Chem. Soc. 55-94-1899. — (13) DERTENDORF, An. Ph. Chem. Pogg. 160-126-1877. — (14) FRIEDEL et COMENGER, B. Soc. Min. 22-26-1899. — (15) FRENZEL, J. prakt. Chem. (2)-4-227 et 361-1872.

Le vanadium existe en petites quantités dans beaucoup de *minerais de fer* ⁽⁵³⁾, les *minerais oolithiques* et *pisolithiques* sont tous vanadifères ⁽⁵⁴⁾ : minerai de Taberg, 0,12 pour 100 V_2O_5 ⁽⁵⁵⁾; du Harz ⁽⁵⁶⁾, 0,2 pour 100; du Wurtemberg ⁽⁵⁷⁾, de Saxe ⁽⁵⁸⁾, d'Angleterre [Staffordshire ⁽⁵⁹⁾, Wiltshire ⁽⁴⁰⁾, Irlande ⁽⁴¹⁾], de France, d'Amérique ⁽⁴²⁾. Les magnétites américaines sont d'autant plus riches en vanadium qu'elles contiennent plus de titane ⁽⁴³⁻⁴⁴⁾. Les *pechblendes* renferment des quantités appréciables de vanadium (Wöhler) ⁽⁴⁵⁾, probablement à l'état de vanadates de calcium ⁽⁴⁶⁾, [Johanngorgenstadt (Saxe) ⁽⁴⁷⁾, Joachimstadt (Bohême) ⁽⁴⁸⁾]. Parmi les *minerais* renfermant aussi de petites quantités de vanadium, nous citerons encore les *minerais de manganèse* ⁽⁴⁹⁾, de cuivre ⁽⁵⁰⁻⁵¹⁾, de plomb ⁽⁵²⁾, mimetèse ⁽⁵³⁻⁵⁴⁾, apatites ⁽⁵⁵⁾, plomb de Freiberg ⁽⁵⁶⁻⁵⁷⁾. Hedde ⁽⁵⁸⁾ a décrit un cristal formé par de l'apatite et de la vanadinite.

De nombreux chimistes ont mis en évidence l'extrême diffusion du vanadium dans les roches et les minéraux les plus divers. Beaucoup d'*argiles* ⁽⁵⁸⁾ sont vanadifères [Gentilly ⁽⁵⁹⁾, Forges-les-Eaux ⁽⁶⁰⁾, Dreux, Bornholm ⁽⁶¹⁾, Sussex ⁽⁶²⁾]; les basaltes des environs de Clermont-Ferrand ⁽⁶³⁾, ceux d'Annerod ⁽⁶⁴⁾, près Giessen, contiennent 0,01 pour 100 V_2O_5 ; les laves récentes du Vésuve et de l'Etna en renferment aussi ⁽⁶⁵⁾.

Les roches ignées ou métamorphiques ont été étudiées systématiquement ⁽⁶⁶⁻⁶⁷⁾. Une moyenne de 498 analyses de carbonate de calcium donne 0,004 pour 100 de V_2O_5 ; la même teneur a été attribuée à 253 échantillons de grès. Parmi les roches, les plus basiques sont les plus riches, la biotite en contient 0,08 pour 100. Vogt ⁽⁶⁸⁾ conclut que la teneur en vanadium de l'écorce terrestre oscille entre 0,0025 et 0,05 pour 100.

La bauxite ⁽⁶⁹⁾, la cryolithe ⁽⁷⁰⁾, le rutile ^(69, 71, 72), la célite ⁽⁶⁹⁾ con-

MAN. Jahrb. Mineralogie, 191-1858. — ⁽⁵³⁾ PHIPSON. C. R. 57-153-1863. — ⁽⁵⁴⁾ BÖTTGER. J. B. des phys. Verein. Frankfurt am Mein, 18-1871. — ⁽⁵⁵⁾ SEFSRÖM. An. Ph. Chem. Pogg. 21-43-1831. — ⁽⁵⁶⁾ BODEMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 55-635-1842. — ⁽⁵⁷⁾ MÜLLER. J. prakt. Chem. 57-124-1852. — ⁽⁵⁸⁾ BÖDEKER. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-355-1855. — ⁽⁵⁹⁾ DECK. Chem. Gaz. Francis, 298-1848. — ⁽⁴⁰⁾ RILEY. J. Chem. Soc. 17-21-1852. — ⁽⁴¹⁾ HODGES. Chem. N. 26-258-1882. — ⁽⁴²⁾ POPE. Trans. of the American Institute of Min. Engineers. California, 1899; Berg. Hütt. Zeit. 58-556-1899. — ⁽⁴³⁾ WALZ. Am. Chemist, 6-453-1875. — ⁽⁴⁴⁾ STILLWELL. Am. Chemist, 7-41-1876. — ⁽⁴⁵⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 41-345-1842. — ⁽⁴⁶⁾ FICINOS. J. prakt. Chem. 26-35-1842. — ⁽⁴⁷⁾ KERSTEN. J. prakt. Chem. 29-253-1843. — ⁽⁴⁸⁾ PATERA. Sitz. Akad. Wien. 20-37-1856. — ⁽⁴⁹⁾ HUDER. An. Chem. Pharm. Lieb. 130-365-1864. — ⁽⁵⁰⁾ KERSTEN. An. Ph. Chem. Pogg. 51-539-1840; 52-629-1840; 53-385-1841. — ⁽⁵¹⁾ PLANERS. Jahrb. Mineralogie, 220-1850. — ⁽⁵²⁾ HES. Engin. Mining J. 53-256. — ⁽⁵³⁾ DOMEYKO. An. Min. (4)-14-145-1848. — ⁽⁵⁴⁾ STRUVE. Mineralogie de la Russie par Kokscharow, 3 et 42. — ⁽⁵⁵⁾ HEDDLE. Greg. und. Lettoms British Mineralogy, 409-1858. — ⁽⁵⁶⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 102-383-1857. — ⁽⁵⁷⁾ CZUDNOWICZ. An. Ph. Chem. Pogg. 120-23-1863. — ⁽⁵⁸⁾ STOLBA. Berg. Hütt. Zeit. 55-325-1901. — ⁽⁵⁹⁾ BEAUVALLET. C. R. 49-501-1859. — ⁽⁶⁰⁾ TERREIL. C. R. 51-94-1860. — ⁽⁶¹⁾ FORCHHAMMER. Oycrs. D. Vid. Selsk Skrift. 88-1864. — ⁽⁶²⁾ PHIPSON. Chem. N. 7-210-1863. — ⁽⁶³⁾ ROUSSEL. C. R. 77-1102-1875. — ⁽⁶⁴⁾ ENGELBACH. An. Chem. Pharm. Lieb. 135-123-1865; An. Ch. Ph. (4)-6-482-1865. — ⁽⁶⁵⁾ RICCIARDI. Gazzet. ch. ital. 13-259-1883; Sulla diffusione del vanadio nel regno minerale e vegetale dagli atti del Accademia Gioenia in Catania, 1883. — ⁽⁶⁶⁾ HILLEBRAND. Am. J. Sc. (4)-6-209-1898. — ⁽⁶⁷⁾ TURNER. Am. J. Sc. (4)-7-294-1899. — ⁽⁶⁸⁾ VOGT. Zeit. für prakt. Geologie, 274-77-1899. — ⁽⁶⁹⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R. 49-210-1859. — ⁽⁷⁰⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. An. Ch. Ph. (3)-61-342-1861. — ⁽⁷¹⁾ HASSELBERG. Bihang. till. Vet. Akad. Hand. Stockholm. 22-1-7-1897. — ⁽⁷²⁾ GILES. Chem. N. 76-137-1897. — ⁽⁷³⁾ ARJOHN. J. Chem. Soc. (2)-12-

tiennent aussi des traces de vanadium. Enfin une météorite ⁽⁷⁵⁾ (Adare) renferme cet élément et l'analyse spectrale l'a décelé dans le soleil ^(74, 75). Demarçay ⁽⁷⁶⁾ a trouvé par la même voie le vanadium dans les cendres de divers végétaux. Il est présent dans les plantes qui croissent sur les flancs de l'Etna ⁽⁶⁵⁾. E. Lippmann ⁽⁷⁷⁾ l'a trouvé dans les betteraves. Les lignites du Pérou ⁽⁷⁸⁾ et les anthracites de la République Argentine ⁽⁷⁸⁾ sont assez riches en vanadium pour que les cendres soient un véritable minerai, la teneur des lignites est de 0,24 pour 100 et celle des cendres de 58 pour 100 (Mourlot) ⁽⁸⁰⁾.

Il est concevable que l'existence du vanadium dans un si grand nombre de matières industrielles entraîne sa présence dans beaucoup de produits métallurgiques ou chimiques : fer ⁽⁸¹⁾, scories ou laitiers ^(82, 83, 84, 85), soudes ⁽⁸⁶⁾, alcalis caustiques ⁽⁸⁷⁾, phosphates alcalins ⁽⁸⁸⁾, oxyde d'urane ⁽⁸⁹⁾. Les briques faites avec l'argile vanadifère offrent quelquefois des efflorescences de vanadates de soude lorsqu'elles sont exposées à l'humidité.

Historique. — Dans une lettre du 24 juin 1803, Alexandre de Humbolt ⁽⁹⁰⁾ signale à l'Académie des Sciences de Paris la découverte d'un nouveau métal faite par Del Rio en 1801 dans un minerai de plomb mexicain. Del Rio le nommait *erythronium* à cause de la couleur que prenaient les sels sous l'action des acides. Plus tard, en 1804, Del Rio ⁽⁹¹⁾ et Collet-Descotils ⁽⁹²⁾, qui avaient examiné à nouveau le minéral de Zimapan, le regardèrent comme un chromate basique de plomb, et l'erythronium disparut. En 1830, Sefström ⁽⁹³⁾ trouva dans du fer en barres d'Eckersholm ⁽⁹⁴⁾ « forge qui tire son minerai de Taberg dans le Smland » un nouvel élément que Wöhler ⁽⁹⁵⁾ identifia, à Berlin, en étudiant le plomb de Zimapan avec l'ancien erythronium de Del Rio.

Sefström donna à l'élément découvert le nom de *vanadium*, dérivé de Vanadis, surnom de Freia, principale déesse de la mythologie scandinave. Il indiqua l'extraction du nouveau corps du fer de Taberg ⁽⁹⁵⁾. Berzélius ⁽⁹⁶⁾ étudia longuement les composés du vanadium, mais ce ne fut qu'en 1867, après les travaux classiques de Roscoe, que le poids atomique, la formule des composés et le véritable métal furent bien connus. Enfin, Moissan a préparé avec facilité la fonte de vanadium au four électrique.

104-1863. — ⁽⁷⁴⁾ HUTCHINS et HOLDEN. Ph. Mag. 5-24-325-1887. — ⁽⁷⁵⁾ LOCKYER. C. R. 86-317-1878. — ⁽⁷⁶⁾ DEMARÇAY. C. R. 130-91-1900. — ⁽⁷⁷⁾ E. LIPPMANN. Ber. Chem. Gesell. 21-5492-1888. — ⁽⁷⁸⁾ TORRICO Y MECA. Boletín de Minas, 1894. — ⁽⁷⁹⁾ KYLE. Chem. N. 66-241-1892. — ⁽⁸⁰⁾ MOURLOT. C. R. 117-546-1893. — ⁽⁸¹⁾ SEFSTRÖM. J. Chem. Ph. Schweig. 62-516-1850. — ⁽⁸²⁾ WITZ et OSMOND. C. R. 95-42-1882. — ⁽⁸³⁾ BLUM. Stahl und Eisen, 20-395-1900. — ⁽⁸⁴⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 86-147-1852. — ⁽⁸⁵⁾ FRITSCHÉ. B. Ac. Pétersb. 9-193-1851. — ⁽⁸⁶⁾ SCHÖNE et RAMMELSBERG. Sitz. prüss. Akad. 681-1856. — ^(86 a) ROBINSON. Chem. N. 70-199-1894. — ⁽⁸⁷⁾ SMITH. Chem. N. 61-20-1890. — ⁽⁸⁸⁾ BAUNGARTEN. Dissertation über Vorkommen des Vanadins in Aetznatron. Göttingen, 1865. — ⁽⁸⁹⁾ BOLTON. Am. Chemist 7-363-1876; B. Soc. Ch. (2)-27-293-1877. — ⁽⁹⁰⁾ A. DE HUMBOLT. An. Ph. Gilbert. 71-7-1822. — ⁽⁹¹⁾ DEL RIO. Annales de ciencias naturales. Madrid, 1804. — ⁽⁹²⁾ COLLET-DESCOTILS. An. Ch. (1)-53-260-1805. — ⁽⁹³⁾ SEFSTRÖM. An. Ch. Ph. (2)-46-105-1831; An. Ph. Chem. Pogg. 21-43-1851. — ⁽⁹⁴⁾ LETTRE DE BERZÉLIUS A DULONG. An. Ch. Ph. (2)-45-332-1830. — ⁽⁹⁵⁾ WÖHLER.

Peu de travaux ont été faits sur cet élément et il règne encore beaucoup d'incertitude sur la chimie du vanadium. A cause de nombreux caractères chimiques, le vanadium a été placé par Mendéléeff et par Moissan dans le groupe de l'azote, mais on peut faire des rapprochements curieux avec d'autres groupes suivant le degré d'oxydation de ce corps simple.

Préparation. — La préparation du vanadium métallique absolument pur n'a pas été réalisée; le métal que Roscoe⁽⁹⁷⁾ obtint contenait encore 5 pour 100 d'impuretés. Il est possible de préparer actuellement en quantités très notables et facilement des fontes de vanadium qui présentent les propriétés du métal de Roscoe.

1° **Au four électrique.** — Moissan⁽⁹⁸⁾ a obtenu la fonte de vanadium en 1895. L'oxyde, provenant de la calcination du vanadate d'ammoniaque, est mélangé de charbon de sucre et chauffé au four électrique avec un courant de 1000 ampères et 60 volts. Il est indispensable de chauffer au moyen d'un arc puissant et très peu de temps, parce que la carburation du métal est rapide. La teneur en carbone des échantillons les plus purs variait de 4,4 à 5,5 pour 100.

2° **Par réduction du chlorure de vanadium par l'hydrogène.** — Cette préparation est très délicate. Roscoe l'a décrite minutieusement⁽⁹⁷⁾ et elle est regardée comme une des plus difficiles que l'on puisse réaliser dans le laboratoire. Le chlorure VCl_4 doit être absolument sec, exempt d'oxychlorure, et avoir été préparé à l'abri de l'air. Le courant d'hydrogène doit être continu pendant 50 à 60 heures, temps de la réduction de 5 à 4 grammes de chlorure; il faut rendre l'appareil complètement étanche pendant tout ce temps, et éviter la diffusion gazeuse. Le métal obtenu contient malgré tout des traces d'oxydes et environ 1,5 pour 100 d'hydrogène. L'expérience de Roscoe n'a jamais été reprise depuis 1869.

Préparations antérieures. — Nous indiquerons rapidement les diverses tentatives faites pour obtenir le vanadium métallique avant les belles études de Roscoe. Berzélius⁽⁹⁶⁾ constata que l'anhydride vanadique n'était réduit qu'incomplètement au four à vent par le charbon. Johnson⁽⁹⁹⁾ puis Roscoe ne purent obtenir de métal par cette voie, car ils ne pouvaient chauffer suffisamment le mélange, mais ce fut Moissan qui put en réaliser la réduction⁽⁹⁸⁾ au four électrique.

La réduction de l'anhydride vanadique par l'hydrogène^(96, 100, 101) et par le potassium⁽⁹⁶⁾ ne réussit pas. Le gaz ammoniac sec⁽⁹⁶⁾ n'a donné que de l'azoture⁽¹⁰⁵⁾, en agissant sur l'oxytrichlorure de vanadium⁽¹⁰⁴⁾. La réduction⁽¹⁰¹⁾ de l'oxytrichlorure par l'hydrogène est incomplète, celle de l'azoture également (Roscoe). La réduction du chlorure de vanadium par

An. Ph. Chem. Pogg. 21-49-1851. — ⁽⁹⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-47-357 à 409-1851. — ⁽⁹⁷⁾ ROSCOE. Ph. T. Roy. Soc. 159-2-689-1860. — ⁽⁹⁸⁾ MOISSAN. C. R. 122-1297-1895; Le four électrique, 247-1897. — ⁽⁹⁹⁾ JOHNSON. News Edinb. J. of Sc. (5)-166-318. — ⁽¹⁰⁰⁾ UHRLAUB. Verbindungen einiger Metalle mit Stickstoff. Göttingen, 22-1853. — ⁽¹⁰¹⁾ SCHAFARIK. Sitz. Akad. Wien. 33-5-1858. — ⁽¹⁰²⁾ ROSCOE. An. Chem. Pharm. Lieb. (suppl.) 6-77-1868. — ⁽¹⁰³⁾ ROSCOE. An. Chem. Pharm. Lieb. (suppl.) 7-81-1870. — ⁽¹⁰⁴⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 22-1-

le sodium, dans un tube de fer, donna à Roscoe ⁽¹⁰⁵⁾ après purification un métal titrant 91,5 pour 100.

Vanadium électrolytique. — Gore, Schucht ^(105 a) n'ont pu effectuer de dépôt de vanadium par électrolyse. Cowper Coles ^(105 b) a obtenu un dépôt brillant métallique par l'emploi d'une solution d'anhydride vanadique dans l'acide chlorhydrique en présence de chlorure de sodium. L'électrolyse se fait à 82°, la densité est de 18 à 20 A par pied carré, la force électromotrice 1,88 volt.

Propriétés physiques. — Le vanadium de Roscoe est une poudre grisâtre, réfléchissant fortement la lumière, cristalline et blanche comme l'argent au microscope. Elle n'est pas magnétique et ne s'agglomère pas par la compression. $D_{150} = 5,5$. La fonte de vanadium à 4 pour 100 de carbone ⁽¹⁰⁶⁾ a une cassure métallique blanche et n'est ni fusible, ni volatile dans un courant d'hydrogène. Smith ⁽¹⁰⁷⁾ estime son point de fusion au-dessus de 2000° et Moissan considère le vanadium comme un des métaux les plus réfractaires. $D_{150} = 5,8$.

Le spectre du vanadium, entre deux pointes de métal, a été décrit par Thalen ⁽¹⁰⁸⁾. Hasselberg ⁽¹⁰⁹⁾, Lokyer et Baxandall ⁽¹¹⁰⁾, se sont occupés récemment de ce spectre. Le volume spécifique du vanadium a été donné par Thorpe. La chaleur spécifique et la chaleur atomique ⁽¹¹¹⁾ du vanadium ont été déduites de celles des alliages d'aluminium d'après la loi de Regnault; chaleur spécifique : 0,1235, chaleur atomique : 6,3.

Propriétés chimiques. — Le vanadium est inaltérable à l'air; chauffé, il brûle dans l'air et l'oxygène avec incandescence, en se transformant en oxydes de plus en plus oxygénés. La caractéristique de cet élément est son avidité pour l'oxygène, qui en fait un réducteur très énergique. Il se combine au chlore avec incandescence, en donnant du tétrachlorure. Il fixe l'azote à haute température; il se combine au platine, réduit le verre et la porcelaine en donnant des siliciures indiqués par Roscoe. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus sont sans action, mais l'acide nitrique ou l'acide fluorhydrique le dissout facilement. L'acide sulfurique concentré fournit une solution jaune verdâtre, les alcalis en fusion l'oxydent en donnant des vanates alcalins; lorsque les lessives alcalines sont étendues, elles ne l'attaquent pas. Le vanadium est insoluble dans l'argent en fusion (Moissan).

ALLIAGES DE VANADIUM. — Nous dirons quelques mots des alliages de vanadium qui ont été étudiés avec détails depuis peu de temps, et qui pourront recevoir quelques applications pratiques.

Moissan ⁽¹⁰⁸⁾ a préparé le premier dans son four électrique, dès 1895, des ferrovanadiums à 18 pour 100 de vanadium, et a obtenu en outre, par

1834. — ^(105 a) SCHUCHT. Berg. Hütt. Zeit. 39-221-1880; Chem. N. 47-209-1885. — ^(105 b) COWPER COLES. The Engineering and Mining Journal, 67-744-1899. — ⁽¹⁰⁶⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (3)-15-1281-1896. — ⁽¹⁰⁷⁾ SMITH. J. Soc. Chem. Ind. 20-1185-1901. — ⁽¹⁰⁸⁾ THALEN. Att. Ch. Ph. (4)-18-245-1869. — ⁽¹⁰⁹⁾ HASSELBERG. Académie des Sciences de Stockholm, 1899. — ⁽¹¹⁰⁾ LOCKYER et BAXANDALL. Proc. Roy. Soc. 68-189-1901. — ⁽¹¹¹⁾ MATIGNON et MONNET. C. R. 134-545-

projection d'anhydride vanadique, mélangé d'aluminium en poudre, sur un bain d'aluminium, un alliage métallique, malléable, de peu de dureté, et renfermant 2,5 pour 100 de vanadium. Hélois (¹¹²) a obtenu l'alliage Al Va cristallisé en paillettes brillantes dans un excès d'aluminium et insoluble dans les acides étendus (⁹⁶). Stavenhagen et Schuchard (¹¹³), en utilisant l'aluminothermie, ont préparé l'alliage Mo V.

Protector Smith (¹¹⁴) a décrit, avec détails, la préparation de ferrovana- diums propres à la fabrication des aciers; enfin, en 1903, Gin (¹¹⁵) a breveté la fabrication des alliages de vanadium par électrolyse au moyen d'une anode formée d'un aggloméré de trioxyde de vanadium et de charbon et d'une cathode constituée par le métal liquide de l'alliage.

Caractères et analyse (^{116 à 118}). — En analyse, le vanadium se retrouve à côté du tungstène. Les solutions sont réduites par l'hydrogène sulfuré, mais non précipitées. Les sulfures alcalins, après neutralisation des solutions, ne précipitent pas, mais les solutions se colorent fortement en brun ou en rouge cerise, et le sulfure de vanadium se sépare lorsque la solution est rendue faiblement acide. Quelques réactifs permettent de déceler des quantités extrêmement faibles de vanadium. L'eau oxygénée (¹¹⁹) colore en rouge foncé une solution acide de vanadium. L'éther (¹²⁰) enlève la coloration au liquide en se colorant lui-même (sensible à 1/84 000). En employant l'acide pyrogallique et l'éther, contenant une trace d'éthénol, la réaction est plus sensible encore (¹²¹). L'acide tannique donne avec les vanadates alcalins une teinte noire extrêmement foncée (¹²²). Le chlorhydrate d'aniline, additionné de chlorate de potasse, permet, par formation de noir d'aniline, de déceler 1/10 de gramme de vanadium. Le sulfoeyanure de potassium (¹²³) colore en bleu les solutions de vanadium, et l'on peut apprécier 1/12 000 de cet élément. Les caractères pyrognostiques (¹²¹) du vanadium ont été étudiés par Bunsen.

La recherche du vanadium dans les minerais se fait par fusion avec les carbonates alcalins (¹²⁴) additionnés de nitrate ou de chlorate de potassium (¹²⁵), ou par le carbonate de soude et le soufre (¹²⁷).

On rend ainsi le vanadium soluble dans l'eau, à l'état de vanadate ou de sulfovanadate alcalin facile à caractériser. L'Hôte (¹²⁸) a pu retirer et doser 0^{sr},03 de vanadium dans 1 kilogramme de bauxite, en le transformant en oxytrichlorure volatil. La matière est calcinée avec du charbon, et

1902. — (¹¹²) HÉLOIS. B. Soc. Enc. 446 et 906-1896. — (¹¹³) STAVENHAGEN et SCHUCHARD. Ber. Chem. Gesell. 35-909-1902. — (¹¹⁴) PROTECTOR SMITH. J. Soc. chem. Ind. 1185-1901. — (¹¹⁵) GIN. Industrie électrochimique, 7-42-1903; Revue Chimie Ind. 223-1903. — (¹¹⁶) CARNOT. Traité d'analyse des substances minérales, II-774-1904. — (¹¹⁷) CLASSEN. Ausgewählte Methoden der Analyt. Chemie, Braunschweig 1901. — (¹¹⁸) TREADWELL. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II-1902. — (¹¹⁹) BARESWILL. An. Ch. Ph. (3)-20-369-1847. — (¹²⁰) WERTHER. J. prakt. Chem. 83-193-1861; Répertoire de chimie pure, 4-57-1867. — (¹²¹) MAFIGNON. C. R. 138-82-1904. — (¹²²) WITZ. C. R. 87-1087-1878; C. R. 83-348-1876. — (¹²³) W. ELHAM. Sitz. der Naturw. der Universität Dorpat, 28-1895. — (¹²⁴) BUNSEN. Flammenreactionen, Heidelberg, Kœrster, 1886. — (¹²⁵) APJOHN. Crooks select methode, 133. — (¹²⁶) NICOLLARDOT. B. Soc. Ch. (3)-29-731-1903. — (¹²⁷) LINDEMANN. Z. anal. Chem. 18-101-1879. — (¹²⁸) L'HÔTE. An. Ch.

chauffée à 250° dans un courant de chlore sec. En décomposant l'oxychlorure par l'eau distillée, il est possible de le doser quantitativement.

Dosage et séparations. — Le vanadium est toujours amené à l'état de vanadate alcalin, et les méthodes de dosage pondérales permettent la pesée de l'acide vanadique ou du sulfure de vanadium ⁽¹²⁹⁾.

La précipitation à l'état de métavanadate d'ammonium insoluble dans une solution de chlorhydrate d'ammonium ⁽¹³⁰⁾ et dans, l'alcool est une forme fréquemment utilisée, et qui n'est exacte qu'en prenant de grandes précautions. Les séparations par le nitrate mercurieux, l'acétate d'urane ⁽¹¹⁶⁾, le chlorhydrate d'ammonium, sont aussi très délicates, et il n'y a pas ainsi de méthode absolument quantitative; la plupart des précipités étant incomplets.

Les dosages volumétriques par réduction de la solution sulfurique par le zinc ⁽¹¹⁶⁾, l'aluminium ⁽¹³²⁾, l'acide sulfureux ⁽¹³³⁻¹³⁴⁾, l'acide chlorhydrique ⁽¹³⁵⁾, l'acide iodhydrique ⁽¹³⁶⁾, l'acide tartrique ⁽¹³⁷⁾, l'acide oxalique ⁽¹³⁸⁾, puis retour au maximum d'oxydation par le permanganate de potassium, sont plus rapides et aussi exactes. Truchot ⁽¹³⁹⁾ a indiqué un procédé électrolytique de dosage, et Maillard a utilisé colorimétriquement la teinte produite par l'eau oxygénée. Nous mentionnerons les séparations de l'arsenic ⁽¹⁴¹⁾, du phosphore ⁽¹⁴²⁾, du tungstène ^(143 à 145), du chrome ⁽¹⁴⁶⁾, du molybdène ⁽¹⁵¹⁻¹⁵⁹⁻¹⁴⁷⁾, du silicium ⁽¹⁴⁸⁾, qui sont les plus difficiles. Le dosage dans les alliages ^(149 à 152) est très étudié actuellement.

Poids atomique. — Berzélius ⁽⁹⁶⁾ considérait le vanadium comme un métal voisin du chrome et du tungstène. Il crut avoir obtenu le métal en réduisant l'anhydride vanadique par le charbon, et en déduisit l'équivalent 68,5. Roscoe ⁽¹⁰²⁾ reprit la même méthode, et prouva que la réduction ne se faisait que jusqu'au trioxyde.

Par le dosage du chlore dans l'oxytrichlorure, il fixa la valeur du poids atomique avec une approximation de $\pm 0,1$.

NOMBRE TROUVÉ	AUTEURS	DATES	
52,30	Berzélius ⁽⁹⁶⁾ .	1831	Moyenne de 3 réductions de V ² O ⁵ par H.
53,35	Czudnowicz ⁽⁵⁷⁾ .	1863	Moyenne de 3 réductions de V ² O ⁵ par H.
52,51	Berzélius ⁽⁹⁶⁾ .	1831	Oxydation de V ² O ⁵ en V ² O ³ .
51,291	Roscoe ⁽¹⁰²⁾ O = 16.	1867	Moyenne de 17 dosages de chlore dans VO Cl ³ .
51,371	Roscoe ⁽¹⁰²⁾ O = 16.	1867	Moyenne de 4 réductions V ² O ⁵ par H.
51,2	Sébèrt et Meyer ⁽¹³⁴⁾ .	1904	Commission internationale des P. A.

Ph. (6)-22-407-409-1891. — ⁽¹²⁹⁾ NORBLAD. Upsala Univers. Arskrift, 65-1873. — ⁽¹³⁰⁾ GOOCH et GILBERT. Blairs chemical analysis of Iron, 95-1902; Z. anorg. Chem. 35-420-1903. — ⁽¹³¹⁾ FRIEDHEIM. Ber. Chem. Gesell. 29-2981-1896; ROSENHEIM. Z. anorg. Chem. 32-181-1902. — ⁽¹³²⁾ FRITSCHÉ. 82-258-1900. — ⁽¹³³⁾ GERLAND. Ber. Chem. Gesell. 10-1515-1877. — ⁽¹³⁴⁾ HILLEBRAND. J. Am. Chem. Soc. 20-461-1898. — ⁽¹³⁵⁾ GOOCH et STOCKEY. Chem. N. 87-133-1903. — ⁽¹³⁶⁾ BROWNING. Am. J. Sc. (4)-2-185-1896. — ⁽¹³⁷⁾ BROWNING. Z. anorg. Chem. 7-158-1894. — ⁽¹³⁸⁾ ROSENHEIM et FRIEDHEIM. Z. anorg. Chem. 1-513-1892. — ⁽¹³⁹⁾ TRU-

Roscoe attribue les erreurs qu'il a retrouvées en calculant les trois déterminations moyennes de Berzélius et de Czudnowicz, à l'acide phosphorique entraîné par le gaz réducteur. Une trace de phosphore empêche la réduction et la réoxydation complètes des oxydes du vanadium. Le vanadium est nettement pentavalent, mais il peut aussi être bi, tri et tétravalent. Il se rapproche beaucoup du phosphore, de l'arsenic, d'une part, du niobium d'autre part. Ajoutons que, dans les composés bivalents, il présente une grande analogie avec le chrome ⁽¹⁶⁵⁾.

Nomenclature. — La nomenclature des composés du vanadium est extrêmement compliquée; il y a eu, et il y a encore de nombreuses confusions dans les dénominations utilisées. Elle ne sont d'ailleurs pas rationnelles, puisqu'on dénomme trioxyde l'oxyde V^2O^3 , tétrioxyde l'oxyde V^2O^4 , pentoxyde l'oxyde V^2O^5 . Nous emploierons les dénominations utilisées par Roscoe, et nous indiquerons les synonymies. Le radical (VO)' a été appelé vanadyle, et il est commode d'utiliser ce symbole (Roscoe) ⁽¹⁶²⁾.

Applications ⁽¹⁶⁶⁾. — Les composés du vanadium sont encore peu employés, cependant la réduction et l'oxydation facile de l'acide vanadique ont fait penser qu'il serait possible d'utiliser ce corps. Divers essais ont été tentés en céramique pour les couleurs de grand feu. La fabrication des encres ⁽¹⁶⁷⁾ et la teinture en noir d'aniline ^(158 à 160) sont les seuls emplois courants du vanadium. On l'a utilisé aussi comme masse de contact ⁽¹⁶¹⁾ ou comme corps intermédiaire ⁽¹⁶²⁾ dans la fabrication de l'acide sulfurique. La thérapeutique a cru pouvoir appliquer l'acide vanadique comme antiseptique en gynécologie ⁽¹⁶⁵⁾ et les médications vanadiées doivent guérir la tuberculose. En photographie ⁽¹⁶⁴⁻¹⁶⁵⁾ le sulfate de vanadyle ⁽¹⁶⁶⁾ a été proposé comme un révélateur puissant ⁽¹⁶⁷⁾ et régénérable. Le vanadate d'ammonium est un réactif sensible des huiles de sésame ⁽¹⁶⁸⁾. Les alliages ferro-vanadium jouissent de propriétés particulières qui les font étudier très sérieusement ⁽¹⁶⁹⁾. L'alliage vanadium-aluminium peut trouver aussi des emplois à cause de sa sonorité, de sa légèreté et de sa résistance aux agents chimiques ou physiques ⁽¹⁷⁰⁾.

CHOT. An. chimie analytique appliquée, 7-165-1802. — ⁽¹⁴⁰⁾ MAILLARD. B. Soc. Ch. (3)-23-422-1900. — ⁽¹⁴¹⁾ FIELD et SMITH. J. Am. Chem. Soc. 18-1051-1896. — ⁽¹⁴²⁾ HOLVERSCHUIT. Inaugural Dissert. Berlin, 1890. — ⁽¹⁴³⁾ FRIEDHEIM. Ber. Chem. Gesell. 23-353-1890. — ⁽¹⁴⁴⁾ ROSENHEIM. Ber. Chem. Gesell. 23-3208-1890. — ⁽¹⁴⁵⁾ FRIEDHEIM et ROTHERBACH. Z. anorg. Chem. 6-15-1894. — ⁽¹⁴⁶⁾ KLECKI. Z. anorg. Chem. 5-381-1895. — ⁽¹⁴⁷⁾ FRIEDHEIM et EULER. Ber. Chem. Gesell. 28-2067-1895. — ⁽¹⁴⁸⁾ MOISSAN et HOLT. An. Ch. Ph. (7)-27-277-1902. — ⁽¹⁴⁹⁾ FORESTIER. B. Soc. Ch. (5)-13-589-1895. — ⁽¹⁵⁰⁾ NICOLLARDOT. C. R. 136-1548-1905. — ⁽¹⁵¹⁾ CAMPAGNE. C. R. 137-570-1905. — ⁽¹⁵²⁾ CAMPAGNE. Ber. Chem. Gesell. 36-3164-1905. — ⁽¹⁵³⁾ ROSCOE. Ph. T. Roy. Soc. 158-I-1868. — ⁽¹⁵⁴⁾ SEBERT et MEYER. Ber. Chem. Gesell. 37-9-1904. — ⁽¹⁵⁵⁾ PACCINI et MARINO. Z. anorg. Chem. 32-68-1902. — ⁽¹⁵⁶⁾ NICOLLARDOT. Revue technique de l'artillerie, 63-369-1904. — ⁽¹⁵⁷⁾ APPELBAUM. Polyt. J. Dingler 274-423-1889. — ⁽¹⁵⁸⁾ GOUILLON. Moniteur de la teinture, 25-569-1878. — ⁽¹⁵⁹⁾ HOMMEY. B. Soc. de Rouen, 263-1876. — ⁽¹⁶⁰⁾ G. WITZ et F. OSMOND. C. R. 95-42-1882; B. Soc. Ind. Rouen, 186-1885. — ⁽¹⁶¹⁾ DE HAEN. D. R. P. 128616. — ⁽¹⁶²⁾ HÉLOUIS. Brevet français 292992-1899. — ⁽¹⁶³⁾ LEBLOND et DAVID. B. général de thérapeutique, 145-851-1903. — ⁽¹⁶⁴⁾ LIESEGANG. Photograph. Archiv. 34-209-1895. — ⁽¹⁶⁵⁾ LUMIÈRE. J. Pharm. Ch. (5)-30-520-1894. — ⁽¹⁶⁶⁾ TOBIN. Apot. Z. 14-661-1899. — ⁽¹⁶⁷⁾ MERCK. Geschäftsberichte, 19-1899. — ⁽¹⁶⁸⁾ BELIER. B. Soc. Ch. (3)-23-131-1900. — ⁽¹⁶⁹⁾ GUILLET. C. R. 138-367-1904. — ⁽¹⁷⁰⁾ TRUCHOT.

Les données sur la production et la consommation du vanadium sont rares et incertaines. Witz et Osmond⁽¹⁶⁰⁾ notent en 1882 qu'à Manchester le vanadate d'ammonium était vendu 937 francs le kilogramme pour la teinture. La statistique d'Espagne⁽¹⁷¹⁾ en 1902 mentionne une seule mine en activité avec extraction de 40 tonnes de minerais. En janvier 1904 le ferro-vanadium à 50 pour 100 valait 80 francs le kilogramme de vanadium contenu dans l'alliage.

Combinaisons du vanadium avec l'hydrogène ⁽¹⁶⁵⁾. — On ne connaît pas l'hydrure de vanadium. Le vanadium de Roscoe contenait 1,3 pour 100 d'hydrogène, et par l'action du sodium sur le chlorure VCl^3 , la poudre métallique obtenue fixe l'hydrogène et donne de l'eau par oxydation.

Combinaisons du vanadium avec le fluor. — Les composés binaires anhydres du fluor avec le vanadium n'ont pas été préparés. On admet l'existence du trifluorure V^3F^6 et du pentafluorure V^5F^{15} dans les solutions.

Trifluorure de vanadium $V^3F^6, 6H^2O$. — Ce composé a été obtenu par évaporation d'une solution de trioxyde hydraté dans l'acide fluorhydrique.

La chaleur de neutralisation d'une molécule d'acide fluorhydrique est 19314^{cal}; de 2 mol. : 36331^{cal}; de 3 mol. : 52238^{cal}. Le fluorure hydraté forme des croûtes cristallines solubles dans l'eau, recristallisant dans l'eau chargée d'acide fluorhydrique. A 150° il perd une molécule d'eau, et absorbe l'oxygène si l'on pousse plus loin la déshydratation⁽¹⁷²⁾. Le trifluorure de vanadium donne, avec les fluorures métalliques, des sels doubles hydratés et cristallisés^(173 et 174).

Tétrafluorure de vanadium. — Berzélius indique que le tétroxyde de vanadium se dissout facilement dans l'acide fluorhydrique hydraté. La solution donne des cristaux bleus avec les fluorures alcalins. Guyard⁽¹⁷⁵⁾, en réduisant par l'alcool une solution d'anhydride vanadique dans l'acide fluorhydrique, a obtenu un liquide incristallisable par concentration et qui par calcination lui a laissé le fluorure anhydre.

Pentafluorure de vanadium V^5F^{15} . — Ce composé, stable en solution très fluorhydrique⁽¹⁷⁶⁾, se transforme en oxyfluorure par évaporation à l'air.

BICHLORURE DE VANADIUM $VCl^2 = 122,10$ (V : 41,93 ; Cl : 58,07)

PRÉPARATION. — Un mélange d'hydrogène et de vapeurs de tétrachlorure de vanadium, passant dans un tube de verre chauffé au rouge sombre, donne du bichlorure de vanadium⁽¹⁶³⁾. La réduction doit être ménagée, le

Revue chimie pure et appliquée, 401-1901. — ⁽¹⁷¹⁾ Official Estadística Minera de España, 1902. — ⁽¹⁷²⁾ PETERSEN, J. prakt. Chem. (2)-40-193 et 271-1888. — ⁽¹⁷³⁾ WERNER, Z. anorg. Chem. 9-386-1895. — ⁽¹⁷⁴⁾ MELIKOFF et KASANEWSKI, Z. anorg. Chem. 28-242-1901. — ⁽¹⁷⁵⁾ GUYARD, B. Soc. Ch. (2)-25-550-1876. — ⁽¹⁷⁶⁾ PETERSEN, Vanadinets og dets nærmste analoger. Gylden-

bichlorure étant susceptible, lui-même, d'une réduction par l'hydrogène pour donner le métal.

PROPRIÉTÉS. — Le bichlorure forme des tables hexagonales vert pomme $D_{18} = 3,25$. Il n'est pas volatil sans décomposition dans l'hydrogène ou l'acide carbonique; très déliquescent, il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Une solution de trichlorure réduite par électrolyse devient violette et renferme du bichlorure de vanadium. Cette solution est extrêmement réductrice⁽¹⁷⁷⁾.

TRICHLORURE DE VANADIUM $VCl^3 = 157,55$ (V : 52,40; Cl : 67,50)

Le trichlorure de vanadium se forme en faisant bouillir le tétrachlorure, ou en l'abandonnant longtemps à la température ordinaire, enfin dans la préparation du bichlorure. L'action du chlore sec sur le trisulfure de vanadium donne un mélange de chlorure de soufre et de trichlorure de vanadium qu'on isole en distillant à 150° dans l'acide carbonique⁽¹⁷⁸⁾. Il se présente sous forme de cristaux semblables par la couleur au chlorure de chrome violet. $D_{18} = 3,00$, non volatil. Il est très déliquescent et donne une dissolution brune que l'acide chlorhydrique fait virer au vert. Il est soluble dans l'alcool et l'éther⁽¹⁰⁵⁾.

Hydrate $VCl^3, 6H^2O$. — Par électrolyse de la dissolution d'anhydride vanadique dans l'acide chlorhydrique en excès, la solution devient d'un beau vert. Elle cristallise par la concentration et si, refroidie à 0° , on la sature d'acide chlorhydrique gazeux⁽¹⁷⁹⁾. La liqueur est très réductrice; elle donne, avec les alcalis, un précipité vert floconneux, et peut fournir des sels doubles avec les chlorures alcalins⁽¹⁸⁰⁾.

TÉTRACHLORURE DE VANADIUM $VCl^4 = 195$ (V : 26,52; Cl : 73,47)

PRÉPARATION. — Le meilleur procédé consiste à faire agir le chlore sec sur le carbure ou la fonte de vanadium (Moissan). Le métal, l'azoture chauffés dans le chlore donnent du tétrachlorure⁽¹⁰⁵⁾. Roscoe faisait passer des vapeurs d'oxytrichlorure mélangé de chlore sur une couche de charbon de sucré chauffé au rouge sombre. L'action du chlorure de soufre sur l'anhydride vanadique permet de l'obtenir avec facilité⁽¹⁸¹⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le produit obtenu par l'une ou l'autre de ces méthodes est rectifié dans un courant d'acide carbonique et séparé de l'oxytrichlorure qui passe à 148° et du trichlorure non volatil. Le tétrachlorure est un liquide rouge brun foncé bouillant à 154° sous 760^{mm}⁽¹⁰⁵⁾, $151^{\circ},5$ ⁽¹⁸¹⁾. $D_0 = 1,8584$; $D_8 = 1,8563$; $D_{12} = 1,852_1$; $D_{30} = 1,8159$; $DV_{205} = 6,78$; DV calculée = 6,67. Le tétrachlorure de vanadium se décompose lentement à froid, rapidement à la lumière, instantanément à chaud. Il fume à l'air et reste liquide à 18° . Il n'a pu être ni chloré ni bromé. L'eau le dissout en

danske, Kopenhague, 1888. — (177) PICCINI. Z. anorg. Chem. **32**-68-1902. — (178) HALBERG STADT. Ber. Chem. Gesell. 1619-1882. — (179) PICCINI et BRIZZI. Z. anorg. Chem. **19**-594-1899. — (180) LOCKE et EDWARDS. Am. Chem. J. **20**-594-1898. — (181) MATIGNON et BOURNOS

donnant une solution bleue de tétroxyde. Le sodium le réduit avec explosion. Il est soluble dans le benzène, l'acide acétique, le bromure d'éthyle, et la cryoscopie en a été faite⁽¹⁸²⁾ dans ces dissolvants. Divers essais ont été tentés pour l'employer comme chlorurant⁽¹⁸³⁻¹⁸⁴⁾.

TRIBROMURE DE VANADIUM $VBr^3 = 291,08$ (V : 17,58; Br : 82,41)

Le tribromure se prépare par l'action du brome sec sur le carbure, la fonte, l'azoture, le métal, ou un mélange de trioxyde et de charbon. Dans ce cas, le produit formé étant solide, les appareils se bouchent facilement⁽¹⁸⁵⁾. Le bromure de vanadium forme un sublimé gris amorphe, déliquescent, volatil avant de fondre⁽¹⁸⁵⁾. Il est instable et perd du brome même dans l'air sec. L'analyse en est délicate à cause de l'azotate d'argent entraîné dans la précipitation du bromure d'argent.

L'hydrate $VBr^3, 6H^2O$ a été préparé par électrolyse par une méthode analogue à celle qui donne le trichlorure hydraté⁽¹⁷⁰⁾. Il est plus instable. Le bi et le tétrabromure de vanadium sont inconnus.

Combinaisons de l'iode avec le vanadium. — L'iode n'agit ni à chaud ni à froid sur le métal, l'azoture ou le carbure. Il n'a pas été préparé de combinaisons binaires.

L'hydrate $VI^5 6H^2O$ a été décrit et préparé par le même procédé que le tribromure hydraté⁽¹⁷⁰⁾.

Composés oxygénés du vanadium. — Roscoe⁽¹⁰²⁾ indique cinq degrés d'oxydation du vanadium, le protoxyde V^2O , le bioxyde V^2O^2 , ou bivanadyle, le trioxyde V^2O^3 ou sesquioxyde, le tétroxyde V^2O^4 , enfin le pentoxyde V^2O^5 . Enfin il a été isolé des combinaisons de ces oxydes entre eux.

PROTOXYDE DE VANADIUM $V^2O = 118,4$ (V : 86,48; O : 13,51)

Le métal de Berzélius n'était autre que cet oxyde. Le vanadium s'oxyde à l'air lentement en donnant le protoxyde. L'hydrate de protoxyde s'obtient en précipitant, par l'ammoniaque, la solution du chlorure de vanadyle réduit par l'amalgame de sodium dans un courant d'hydrogène⁽¹⁸⁶⁾.

BIOXYDE DE VANADIUM $V^2O^2 = 154,4$ ⁽¹⁸⁷⁾ (V : 76,19; O : 23,8)

La réduction des vapeurs d'oxytrichlorure, dans un grand excès d'hydrogène à travers un tube de charbon, donne des oxychlorures inférieurs et du bioxyde de vanadium qui reste mélangé au charbon. Le

C. R. **138**-631-1904. — ⁽¹⁸²⁾ OSSIPOFF. **34**-58-1902; 11^e Congrès naturalistes russes. Karkof, 1902. — ⁽¹⁸³⁾ WILLEGERODT. J. prakt. Chem. **2**-55-142-1887. — ⁽¹⁸⁴⁾ STEELE. Chem. Soc. 5 novembre 1905. — ⁽¹⁸⁵⁾ SCHAFARIK. An. Ch. Ph. (3)-**55**-483-1859. — ⁽¹⁸⁶⁾ LOCKE et EDWARDS. Z. anorg. Chem. **19**-378-1899. — ^(186 a) BUFF et WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **110**-277-1859. — ⁽¹⁸⁷⁾ DUMAS. C. R. **67**-447-1868. — ⁽¹⁸⁸⁾ DITTE. An. Ch. Ph. (6)-

bioxyde est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides en donnant une liqueur violette très réductrice. Les solutions acides de bioxyde se font par réduction des dissolutions sulfuriques d'acide vanadique par l'amalgame de sodium, le zinc ou le cadmium. Elles réduisent les couleurs végétales et constituent un réactif des plus sensibles de l'oxygène⁽¹⁰²⁾. L'ammoniaque en précipite un hydrate brun très oxydable.

TRIOXYDE DE VANADIUM $V^3O^5 = 150,4$ (V : 68,08; O : 31,91)

(*Sesquioxyde de vanadium.*)

PRÉPARATION. — 1° L'anhydride vanadique est réduit au rouge par l'hydrogène ou le charbon; la réduction est empêchée en partie par 1 pour 100 d'acide phosphorique. 2° On peut encore préparer facilement le trioxyde de vanadium par l'action du soufre ou de l'acide oxalique sur le métavanadate d'ammoniaque⁽¹⁸⁸⁾.

PROPRIÉTÉS. — C'est une poudre noire amorphe ou des cristaux verts foncés, infusibles au chalumeau et bons conducteurs de l'électricité. $D_{16} = 4,72$. Le trioxyde s'oxyde à l'air d'autant plus facilement qu'il a été préparé à plus basse température et donne des cristaux bleu indigo de tétroxyde. L'ammoniaque le réduit au rouge blanc en donnant l'azoture. Le chlore sec donne quantitativement de l'anhydride vanadique et de l'oxytrichlorure. Il est insoluble dans l'eau et les acides, sauf l'acide nitrique qui l'attaque à froid. On l'obtient en dissolution par réduction de la solution sulfurique de pentoxyde par le magnésium. Avec le zinc, la réduction va jusqu'au bioxyde et l'on peut réoxyder par un courant d'air. Les solutions neutres sont brunes; elles sont vertes, si elles sont acides.

TÉTROXYDE DE VANADIUM $V^2O^4 = 166,4$ (V : 61,53; O : 38,46)

(*Acide vanadeux. Bioxyde de vanadyle. Oxyde hypovanadique.*)

PRÉPARATION. — 1° L'anhydride vanadique fondu avec de l'acide oxalique sec donne un mélange de trioxyde et de pentoxyde qui, chauffé à l'abri de l'air, fournit du tétroxyde⁽¹⁷³⁾. 2° L'électrolyse de l'anhydride vanadique fondu donne aussi du tétroxyde^(180 a), on élimine ensuite l'excès de pentoxyde par ébullition de la masse avec du carbonate de soude. 3° Le gaz sulfureux réduit le pentoxyde de vanadium au rouge, et le tétroxyde obtenu est cristallisé⁽¹⁸⁸⁾.

FORMATION. — Oxydation du trioxyde anhydre à l'air; calcination de l'hydrate dans le vide ou l'acide carbonique; calcination de l'oxychlorure $V^2O^4 \cdot 4HCl \cdot 3H^2O$ dans l'acide carbonique. L'hydroxylamine donne du tétroxyde quand elle agit sur le trioxyde⁽¹⁸⁹⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le tétroxyde est amorphe ou cristallisé; ses constantes physiques n'ont pas été déterminées; il possède une couleur variant du bleu indigo au gris d'acier et est infusible. L'hydrogène le réduit à l'état de trioxyde (perte en O : 9,5 pour 100). Calciné dans l'oxygène, ou évaporé

13-190-1888. — (189) PICCINI. Z. anorg. Chem. 11-411-1896. — (190) CROW. J. Chem.

à sec avec de l'acide nitrique, il donne du pentoxyde. Il attire l'humidité de l'air et s'oxyde progressivement ⁽¹⁹⁰⁾. Les acides le dissolvent avec facilité et fournissent des solutions bleues, difficilement cristallisables. Les sels obtenus peuvent se modifier en variété insoluble dans l'eau lorsqu'ils ont été desséchés. Les dissolutions de tétroxyde peuvent s'obtenir par réduction des solutions acides de pentoxyde par l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, l'acide oxalique, le sucre, l'alcool, mais la réduction est souvent plus avancée, surtout par l'acide sulfureux ⁽¹⁹¹⁾. L'oxydation par un courant d'air des solutions de bi et de trioxyde ramène le vanadium à l'état de tétroxyde.

Le tétroxyde V^2O^4 peut être considéré en solution comme renfermant le bivanadyle $(V^2O^2)^{IV}$ combiné à 4 radicaux acides monovalents (sels de divanadyle). L'hydrate de tétroxyde est blanc grisâtre et se précipite par la soude ou la potasse. Le précipité se redissout si le réactif est en excès, puis, en continuant l'addition d'alcali, il se précipite une combinaison de tétroxyde avec l'alcali, un sel alcalin de tétroxyde (hypovanadate ou vanadite). Les carbonates alcalins dissolvent l'hydrate d'abord précipité en donnant une liqueur bleue.

D'après Czudnowicz ⁽⁸⁷⁾, les sels de tétroxyde ne précipitent pas par les carbonates alcalins. D'après Guyard ⁽¹⁷⁸⁾ le précipité est toujours un hypovanadate alcalin. L'ammoniaque donne un précipité d'hypovanadate très oxydable et soluble dans l'eau. Le sulfure d'ammonium donne un précipité de bisulfure soluble dans un excès (liqueur rouge cerise). La noix de galle donne un précipité noir de tannate de vanadium.

HYPVANADATES ALCALINS. — Ce sont les combinaisons du tétroxyde avec les bases; elles sont insolubles dans l'eau, sauf les sels alcalins. Les sels alcalins s'obtiennent par addition d'alcali à une solution concentrée de chlorure ou de sulfate de tétroxyde. Ils forment des houppes brillantes, brunes, très oxydables quand ils sont humides.

Les hypovanadates métalliques insolubles s'obtiennent par double décomposition. On a décrit des *sels normaux*: $(V^2O^4(MO)M) = Ag^2, Pb$; des *dihypovanadates*: $2(V^2O^4(M^2O)7H^2O)$, alcalins. Les solutions des hypovanadates sont brunes, oxydables, et donnent facilement des vanadates. L'azotate d'argent les précipite en noir, l'acétate de plomb en brun.

Oxyde intermédiaire de vanadium V^4O^7 ⁽¹⁸⁸⁾. — L'arsenic métallique en excès réduit le métavanadate d'ammoniaque et donne l'oxyde intermédiaire V^4O^7 . On chauffe suffisamment le mélange pour distiller l'excès d'arsenic. On peut encore réduire le métavanadate d'ammoniaque par un courant d'acide sulfureux au rouge. On obtient une poudre d'un bleu foncé qu'on peut considérer comme formée de V^2O^5, V^2O^4 .

Oxyde intermédiaire de vanadium V^4O^8 ⁽¹⁸⁸⁾. — Cet oxyde, obtenu d'abord par Rammelsberg, se prépare soit par calcination du vanadate d'ammoniaque en vase clos, soit par la calcination d'un mélange

Soc. (2)-30-454-1876. — ⁽¹⁹¹⁾ RAMMELSBURG. Sitz. prüss. Akad. 787-1880. — ⁽¹⁹²⁾ GERLAND.

d'oxydes et d'un excès d'acide vanadique. On peut calciner à l'air le vanadate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il soit entièrement fondu, il y a alors un excès d'acide vanadique formé par oxydation. Dans tous les cas, la matière refroidie est épuisée par l'ammoniaque diluée d'un volume d'eau, jusqu'à dissolution complète de l'anhydride vanadique. On obtient ainsi des aiguilles brillantes, ressemblant au silicium cristallisé, et que l'ammoniaque dissout difficilement. L'acide nitrique les attaque lentement par suite d'une couche d'anhydride vanadique peu soluble qui les recouvre. L'acide chlorhydrique les dissout en donnant une solution brune d'oxytrichlorure. L'anhydride vanadique, en fusion dissout cet oxyde en prenant une teinte bleue caractéristique ⁽¹⁹⁴⁾.

Berzélius a décrit un certain nombre d'oxydes intermédiaires à l'état dissous obtenus par oxydation incomplète de l'hydrate de tétr oxyde à l'air. Roscoe ne les admet pas ⁽¹⁹²⁻¹⁹³⁾.

PENTOXYDE DE VANADIUM $V_2O_5 = 182,4$ (V : 56,14; O : 43,85)

(Anhydride vanadique.)

L'anhydride vanadique est le composé le plus important du vanadium. Son étude remonte à la découverte de l'élément; c'est sous cette forme qu'on le retire des minerais et il sert de base à la préparation de toutes les autres combinaisons du vanadium.

Préparation. — On calcine à l'air le métavanadate d'ammoniaque, le sulfure, l'azotate ou les sulfates de vanadium. L'extraction des minerais se fait par des méthodes générales que nous exposerons succinctement.

Traitement des minerais. — I. **Par transformation en oxytrichlorure volatil** ⁽¹⁹⁵⁾. — Le minéral est mélangé avec son poids de noir de fumée et fortement calciné en milieu réducteur. L'arsenic est ainsi volatilisé et le vanadium transformé en tétr oxyde. Un courant de chlore sec, passant sur la matière chauffée à 250°, volatilise tout le vanadium à l'état d'oxytrichlorure bouillant à 126°,5. La décomposition par l'eau de ce composé donne l'acide hydraté absolument pur ⁽¹⁹¹⁾. Cette méthode est applicable à tous les minerais de vanadium et particulièrement à la vanadinite.

II. **Par dissolution dans les acides.** — Cette méthode est propre au traitement de la vanadinite. Elle permet aussi la concentration du vanadium qui n'existe qu'en petites quantités dans les scories ferrugineuses et les grès cuprifères. Les produits ainsi obtenus sont ensuite traités par la méthode III.

a). **VANADINITE.** — 1° Le minéral peut être dissous dans l'acide nitrique, le plomb et l'arsenic précipités par l'hydrogène sulfuré. La solution de sels de tétr oxyde obtenue après filtration est évaporée à sec. L'acide vanadique brut obtenu est purifié par dissolution dans le carbonate d'ammoniaque chaud et concentré. Par refroidissement il se sépare

Ber. Chem. Gesell. 9-869-1876. — ⁽¹⁹³⁾ BRIERLEY, J. Chem. Soc. 49-50-1886. — ⁽¹⁹⁴⁾ DIRTE.

du métavanadate d'ammoniaque qui donnera l'anhydride vanadique par calcination ⁽⁹⁹⁾.

2° La solution nitrique du minéral est rendue alcaline par l'ammoniaque. On ajoute un excès de sulphydrate d'ammoniaque qui redissout le sulfure de vanadium et sépare le sulfure de plomb insoluble. L'addition, ménagée d'acide sulfurique dilué, permet de précipiter le sulfure de vanadium avant le sulfure d'arsenic qui reste en solution. La calcination du sulfure de vanadium donne de l'anhydride vanadique. On peut encore le fondre avec les carbonates alcalins et précipiter ensuite par le chlorhydrate d'ammoniaque en excès.

3° La *vanadinite* est attaquée par l'acide chlorhydrique fumant additionné d'alcool. Le chlorure de plomb formé est séparé. Le chlorure de tétroxyde de vanadium concentré pour éliminer l'acide en excès est précipité par la soude, transformé en vanadate de soude par un courant de chlore et précipité par le chlorhydrate d'ammoniaque ⁽¹⁰⁶⁾.

b) SCORIES FERRUGINEUSES. — Le vanadium, contenu dans les minerais de fer, se retrouve avec le phosphore dans les scories de hauts fourneaux ⁽⁸⁵⁾, dans les scories du Bessemer basique ⁽⁸²⁾. Les scories du Creusot [minerai de Mazonay (Saône-et-Loire)] contiennent 1,08 pour 100 de vanadium et permettraient d'obtenir trente tonnes de vanadium par année. Witz et Osmond ont indiqué un traitement simple pour concentrer le vanadium et l'extraire. Les scories concassées sont traitées par l'acide chlorhydrique à froid. La solution saturée marque 37° Baumé et est applicable directement à la teinture. Pour extraire le vanadium, la solution neutralisée est additionnée d'acétate alcalin; le précipité formé contient le vanadium à l'état de phosphate hypovanadique qu'on peut enrichir par le même traitement. Le précipité est grillé à l'air au rouge naissant, puis épuisé par l'eau ammoniacale. La solution concentrée dépose du métavanadate d'ammoniaque (14 kg. de scories à 1,5 pour 100 de vanadium ont donné ainsi 250 gr. de vanadate sensiblement pur) ⁽⁸²⁾.

c) FONTES CUPRIFÈRES. — Les fontes cuivreuses étaient dissoutes dans l'acide sulfurique étendu. Le résidu contient du cuivre métallique et tout le vanadium qu'on transforme en vanadate alcalin par fusion avec son poids de salpêtre. L'addition de chlorhydrate d'ammoniaque permet d'isoler un métavanadate d'ammoniaque qu'on purifie ensuite ⁽⁸⁵⁾.

d) GRÈS CUPRIFÈRES (Roscoë) ⁽¹⁰²⁾. — Le grès du Cheshire renferme 0,1 à 0,3 pour 100 d'oxydes métalliques. Roscoe en a retiré le vanadium. Le grès est attaqué par l'acide chlorhydrique, la solution précipitée par un lait de chaux et de chlorure de chaux. Le dépôt formé contient le vanadium et, en outre, du plomb, du fer, du cuivre, de l'arsenic. Il est calciné d'abord en milieu réducteur avec du charbon pour enlever l'arsenic, puis on délaye la masse dans de la soude, on dessèche et calcine à l'air. La solution aqueuse est acidifiée par l'acide chlorhydrique, ré-

C. R. 101-1487-1885. — ⁽¹⁰⁶⁾ L'HÔTE. C. R. 101-1151-1885. — ⁽¹⁰⁶⁾ WÖHLER. *Mineral*

duite par l'acide sulfureux, précipitée par l'hydrogène sulfuré. Après ébullition, la liqueur bleue refroidie est précipitée par l'ammoniaque en quantité exacte. Le précipité d'hydrate, lavé et oxydé par l'acide nitrique, laisse de l'acide vanadique après calcination ⁽¹⁰²⁾.

III. Par transformation en vanadates alcalins ⁽¹⁰⁷⁾. — La plupart des minerais contenant le vanadium comme élément accessoire, les minerais de fer, la pechblende, les produits concentrés par un traitement préliminaire, les argiles, etc., sont facilement traités par cette méthode qui consiste essentiellement à fondre ou à fritter la matière mélangée de carbonate et de nitrate alcalins. La quantité de sels alcalins dépend de la nature du produit traité. La lévigation de la masse obtenue donne une solution alcaline contenant, outre le vanadate alcalin, des phosphates, chromates, arsénates, molybdates, tungstates, silicates, aluminates alcalins et aussi des azotites, des carbonates et des sulfates. L'élimination de la silice et de l'alumine est obtenue par neutralisation prudente, par l'acide nitrique; car il faut éviter d'acidifier: l'acide nitreux, mis en liberté, réduirait le vanadate. La solution peut ensuite être précipitée par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'anhydride vanadique résultant de la calcination du précipité purifié ultérieurement. Il est aussi très pratique de former un précipité de sels de baryum par addition de chlorure de baryum. Les sels de baryte humides sont décomposés ensuite par l'acide sulfurique en excès faible, et la solution, neutralisée par l'ammoniaque, permet de retirer le vanadium soit par le chlorhydrate d'ammoniaque, soit par le sulfhydrate.

PECHBLENDE. — Le vanadium de la pechblende est souvent éliminé par calcination du minéral avec 2 pour 100 de salpêtre et 15 pour 100 de carbonate de soude ⁽¹⁰⁸⁾. L'épuisement par l'eau fournit une liqueur alcaline d'où l'on peut retirer le vanadium après acidification par l'acide chlorhydrique en ajoutant une décoction de noix de galle ou de tannin ⁽¹⁰⁹⁾. Le tannate de vanadium, calciné à l'air, donne de l'acide vanadique impur.

ARGILES ⁽⁶¹⁾. **BAUXITES.** — L'ébullition prolongée de l'argile vanadifère calcinée de Gentilly, avec une solution de carbonate de soude, a permis à Beauvallet d'extraire du vanadium ⁽⁵⁹⁾. Deville ⁽⁵⁹⁻⁷⁰⁾ calcinait la bauxite avec de la soude au rouge. Il enlevait l'alumine en saturant complètement la liqueur alcaline par l'hydrogène sulfuré et précipitait ensuite le sulfure de vanadium par addition d'acide chlorhydrique ou sulfurique très étendu.

Purification de l'anhydride vanadique ⁽⁴²⁾. — L'anhydride vanadique extrait des minerais contient du phosphore, de l'arsenic, de la silice, de l'acide tungstique. La purification complète est très difficile.

Analyse. Göttingen 151-1861. — ⁽¹⁰⁷⁾ Gmelin Kraut. Handbuch der anorganische Chemie. II-258-1897. — ⁽¹⁰⁸⁾ Patera. Oesterreicher. Z. für Berg. und Huttenwesen, 51-1856. — ⁽¹⁰⁹⁾ von Hauer. Sitz. Akad. Wien. 20-57-1856. — ⁽¹⁰⁰⁾ Moissan. B. Soc. Ch. (3)-15-1278.

et ce n'est guère qu'après une nombreuse suite de purifications particulières qu'on obtient un corps absolument pur, si les impuretés sont considérables. La transformation en oxytrichlorure, rectification et décomposition par l'eau, est un procédé de choix simple et rapide⁽²⁰⁰⁾.

L'acide phosphorique est éliminé par fusion avec du sodium, lavage à fond et oxydation avec l'acide nitrique (Roscoë). L'arsenic peut être éliminé par l'hydrogène sulfuré dans les solutions acides. D'après Berzélius la silice ne peut être enlevée que par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique. On sépare facilement l'acide tungstique en dissolvant l'anhydride dans l'acide sulfurique étendu d'un volume d'eau.

La calcination du sulfate de tétr oxyde pur donne l'anhydride pur. Le métavanadate d'ammoniaque peut être recristallisé dans l'ammoniaque étendue ou dans l'eau acétique qui le transforme en bivanadate plus soluble⁽¹⁹⁹⁾. La précipitation à l'état de vanadate mercurieux, préconisée par Friedheim, ne sépare pas l'acide tungstique⁽²⁰²⁾.

Propriétés physiques. — L'anhydride vanadique pur est cristallisé ou amorphe. L'anhydride amorphe présente deux modifications, l'une rouge soluble correspondant à des hydrates solubles, l'autre jaune, insoluble, correspondant à des hydrates insolubles.

L'anhydride cristallisé est obtenu par fusion des deux variétés amorphes. Il forme de belles aiguilles rouges, translucides, orthorhombiques⁽²⁰³⁾. D_{20} : 5,49; P. F. : $658^{\circ} \pm 0^{\circ},5$ ⁽²⁰⁴⁾; non-volatile à haute température. Il présente un phénomène lumineux curieux au moment de sa solidification. Solide, il ne conduit pas l'électricité; fondu, il devient conducteur et est décomposé par le courant^(186 b). Une très haute température⁽²⁰⁵⁾ semble le réduire même en milieu oxydant⁽²⁰⁶⁾. L'anhydride est presque insoluble dans l'eau (50 mgr. par litre) et dans l'alcool. Il ne forme pas d'hydrates. Chaleur spécifique : 0,1622.

Modification amorphe rouge. — Elle s'obtient par calcination du métavanadate et oxydation du résidu non fondu par l'acide nitrique, puis nouvelle calcination. A l'air, l'anhydride obtenu est hygrométrique, il fixe H^2O et devient rouge. Il est soluble dans l'eau (8 gr. par litre). La solution est stable à l'ébullition, précipitable par l'acide nitrique en flocons d'hydrate soluble dans l'eau, précipitée par les sels neutres en une seconde variété d'hydrate insoluble.

Modification amorphe jaune. — On l'obtient facilement par calcination du vanadate d'ammoniaque dans l'air à 440° . C'est une poudre jaune, non hygroscopique, donnant des hydrates peu solubles dans l'eau ($0^{\text{gr}},5$ d'anhydride par litre). La solution n'est pas précipitable par les acides ou les sels neutres. Ces trois variétés d'anhydride ont été rapprochées des anhydrides phosphoriques décrits par Hautefeuille⁽²⁰⁷⁾.

1896. — ⁽²⁰²⁾ FRIEDHEIM. Ber. Chem. Gesell. 22-355-1890. — ⁽²⁰³⁾ NORDENSKJOLD. Ofvers of Sv. Vet. Akad. Förh, 1860; An. Pl. Chem. Pogg. 442-160-1860. — ⁽²⁰⁴⁾ CARNELLY. J. Chem. Soc. 33-273-1878. — ⁽²⁰⁵⁾ HAUTEFEUILLE C. R. 90-744-1880. — ⁽²⁰⁶⁾ READ. J. Chem. Soc. 1-313-

Propriétés chimiques ⁽²⁰⁸⁾. — L'hydrogène réduit l'anhydride vanadique à 440°, l'action est lente et complète; il peut se former l'oxyde V⁴O⁹ irréductible ensuite, ou l'oxyde V²O⁵, l'anhydride fondu est plus difficile à réduire (Ditte) ⁽¹⁸⁶⁾. Le soufre donne facilement le trioxyde; le phosphore ne réduit que jusqu'au tétrioxyde qui se combine à l'acide phosphorique formé. L'arsenic permet d'obtenir l'oxyde V⁴O⁷ ⁽¹⁸⁸⁾. L'anhydride vanadique est soluble dans les acides forts, l'acide fluorhydrique le dissout en donnant une liqueur verte qui abandonne par évaporation une masse verte V²O⁵. 3H⁺. 2H⁺O. L'acide chlorhydrique donne une solution brun foncé qui se décolore en dégageant du chlore; finalement, il reste une combinaison d'oxytrichlorure avec l'acide chlorhydrique. Les acides bromhydrique et iodhydrique agissent de même ⁽²⁰⁹⁾. L'eau oxygénée donne une solution rouge brun, mais le produit solide n'a pas été isolé ⁽²¹⁰⁾. Le cyanure de potassium, fondu avec l'anhydride vanadique, le réduit en trioxyde; une solution de cyanure donne de l'hypovanadate de potassium ⁽²¹¹⁾. Les sels alcalins halogénés donnent des hypovanadates lorsqu'on les fond avec l'anhydride vanadique ⁽¹⁸⁸⁾. Avec le fluorure de potassium, on obtient de nombreuses combinaisons cristallisées de la forme $mV^2O^5 \cdot 2KF \cdot nH^2O$ ^(211 b). Les sels ammoniacaux agissent sur l'acide vanadique soluble, soit en donnant des sels acides et des vanadates, soit des sels plus complexes ⁽²¹²⁾. L'hydroxylamine est réduite par l'acide vanadique ⁽²¹³⁾. L'acide vanadique est un oxydant énergique. Il est facilement réduit par le zinc, le magnésium, les métaux et amalgames alcalins, le calcium ⁽²¹⁴⁾, le charbon, l'acide oxalique ^(188, 215) à l'état d'oxydes inférieurs du vanadium.

Hydrates d'acide vanadique. — Les hydrates d'acide vanadique peuvent être, comme les anhydres amorphes, solubles ou insolubles dans l'eau ⁽²¹⁶⁾. On les a dénommés comme les hydrates d'anhydride phosphorique. L'hydrate VO⁴H³ (orthovanadique) n'est connu qu'à l'état de sel alcalin. L'hydrate V²O⁷H⁴ (pyrovanadique) a été décrit et obtenu par précipitation de vanadates par l'acide nitrique ⁽²¹⁷⁾. Enfin l'hydrate VO³H (métavanadique) se prépare par ébullition du vanadate de cuivre avec une solution d'acide sulfureux ⁽¹⁹²⁾. Il semble peu défini et pourrait n'être qu'un vanadate très acide ⁽¹⁷⁸⁾. Il se présente cependant en cristaux brillants et dorés, inaltérables à l'air, employés dans les arts à la place de l'or en coquilles.

Combinaisons de l'acide vanadique avec les acides. — L'acide vanadique forme facilement avec les acides oxygénés des acides complexes susceptibles de donner des sels. On connaît ainsi toute une série de

1894. — ⁽²⁰⁷⁾ HAUTEFEUILLE et PERREY. C. R. 99-33-1884. — ⁽²⁰⁸⁾ DITTE. C. R. 101-698-1885. — ⁽²⁰⁹⁾ DITTE. C. R. 102-1310-1886. — ⁽²¹⁰⁾ CAMMERER. Chem. Zeit. 15-957-1891. — ⁽²¹¹⁾ DITTE. C. R. 103-55-1886; C. R. 105-1067-1887. — ⁽²¹²⁾ DITTE. C. R. 102-1019-1886. — ⁽²¹³⁾ KNORRE et ARNDT. Ber. Chem. Gesell. 33-30-1900. — ⁽²¹⁴⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-21-905-1899. — ⁽²¹⁵⁾ ROSENHEIM. Z. anorg. Chem. 4-352-1893. — ⁽²¹⁶⁾ DITTE. C. R. 101-698-1885. — ⁽²¹⁷⁾ VON HAUER. Sitz. Akad. Wien. 39-454-1860. — ⁽²¹⁸⁾ SMITH et HIBBS. Z. anorg.

phosphovanadates, d'arséniovanadates, de tungstovanadates, de molybdovanadates.

Combinaisons de l'acide vanadique avec les bases. — L'acide vanadique se dissout facilement dans l'ammoniaque, la potasse, la soude et donne des vanadates. Ces sels correspondent aux hydrates d'acide vanadique et peuvent en outre appartenir à toute une série d'acides polyvanadiques. Les orthovanadates sont peu stables, les pyrovanadates également, les métavanadates sont les plus importants; ils sont en général peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, et les sels précipités se polymérisent et ne sont plus que très lentement redissous. En outre, les solutions restent facilement sursaturées. L'addition de chlorhydrate d'ammoniaque en excès à un vanadate soluble précipite du métavanadate d'ammoniaque. Les acides forts déplacent l'acide vanadique et colorent la solution en rouge foncé, la coloration disparaît ensuite par le repos. À l'état gazeux, l'acide chlorhydrique déplace à chaud l'acide vanadique des vanadates et le transforme en oxytrichlorure volatil⁽²¹⁸⁾.

Les vanadates alcalins fondus dissolvent de l'oxygène qu'ils dégagent ensuite en se solidifiant⁽²⁰⁵⁾. Les mesures cryoscopiques indiquent une formule triple pour les métavanadates⁽²¹⁹⁾.

Acide pervanadique. — L'acide pervanadique n'a pas été isolé, mais ses sels ont été décrits⁽²²⁰⁻²²¹⁾.

Oxyfluorures de vanadium. — Pétersen a mentionné un certain nombre de ces composés obtenus par évaporation spontanée de solutions d'acide fluorhydrique et de pentafluorure de vanadium. Il a indiqué l'existence de VOF_5 incolore, stable à l'air, décomposable par l'eau en HF et VO^2F plus stable⁽¹⁷⁶⁻²²²⁾.

Oxychlorures de vanadium. — On connaît 4 oxychlorures anhydres, ou chlorures de vanadyle et en outre des combinaisons chlorhydriques hydratées cristallisées.

Chlorure de vanadyle VOCl (Oxychlorure de vanadium). — Le chlorure de vanadyle s'obtient par réduction progressive de l'oxytrichlorure par l'hydrogène. C'est une poudre brune floconneuse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique (Roscoe).

Bichlorure de vanadyle VOCl_2 (Oxybichlorure de vanadium). — Le bichlorure de vanadyle s'obtient en chauffant en tubes scellés l'oxytrichlorure avec du zinc. Il se forme en même temps que le chlorure de vanadyle et constitue des lamelles vertes déliquescentes.

TRICHLORURE DE VANADYLE $\text{VOCl}_3 = 173,55$ (V : 29,50; O : 9,21; Cl 61,28)

PRÉPARATION. — Ce composé nommé aussi oxytrichlorure de vanadium

(Chem. 7-41-1894. — ⁽²¹⁹⁾ DULLBERG. Z. ph. Chem. 45-129-1903. — ⁽²²⁰⁾ MÉLIKOFF et PISSARJEWSKI. Z. anorg. Chem. 19-405-1899. — ⁽²²¹⁾ SCHEUER. Z. anorg. Chem. 16-284-1898. — ⁽²²²⁾ PETERSEN. Ber. Chem. Gesell. 21-3257-1888; 24-1307-1891. — ⁽²²³⁾ MATIGNON et

est le plus facile à préparer des composés chlorés du vanadium. Il se forme toujours par action du chlore sur les oxydes inférieurs, à température modérée. Il a été considéré jusqu'à Roscoë⁽¹⁰²⁾ comme un chlorure sans oxygène. Maignon et Bourion⁽²²⁵⁾ l'ont préparé facilement par l'action du chlore et des vapeurs de chlorure de soufre sur l'anhydride vanadique. Roscoe, L'Hôte le préparaient par l'action du chlore sec sur le trioxyde de vanadium obtenu en calcinant l'acide vanadique avec du charbon⁽¹²⁸⁾.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Liquide mobile, jaune clair. D_{20} : 1,764 (Schafarik); $D_{14,5}$: 1,841; D_0 : 1,865 (Thorpe); $D_{17,5}$: 1,856; D_{24} : 1,828; D_{28} : 1,650 (Roscoë).

P. E. : 126,5 sous 77^{mm} (Roscoë). Conductibilité électrique déterminée par Agafonoff⁽²²¹⁾.

D. V. : 6,41. Thorpe a trouvé 8,064⁽²²⁵⁾.

La vapeur est jaune verdâtre; il est très déliquescent, et fuming à l'air. L'alcool absolu le dissout et donne une solution rouge qui ne tarde pas à se réduire et à devenir bleue. L'éther anhydre⁽²²⁶⁾ le dissout également et forme une combinaison double $VOCl^2(C^2H^5)^2O^2$.

L'eau en petite quantité précipite de l'hydrate vanadique; une plus grande quantité d'eau décolore la solution devenue rouge sang.

Le sodium, le potassium et les métaux sont sans action sur ce corps à sa température d'ébullition. On le rectifie sur le sodium.

Chlorure de divanadyle V^2O^2Cl . — Ce corps constitue un produit secondaire de la préparation du chlorure de vanadyle par l'hydrogène et le trichlorure de vanadyle⁽¹⁰²⁾. Il forme des cristaux bronzés insolubles dans l'eau. D_{20} : 3,64 (Schafarik)⁽¹⁰¹⁾.

Tétrachlorure de divanadyle $V^2O^2Cl^4 \cdot 5H^2O$. — Par évaporation du produit résultant de la réduction de l'anhydride vanadique en solution chlorhydrique par l'hydrogène sulfuré, il se forme une masse brune déliquescente $V^2O^2Cl^4 \cdot 5H^2O$ qui, calcinée dans l'acide carbonique, abandonne du tétroxyde de vanadium⁽¹⁰⁰⁾.

Chlorhydrate de tétroxyde de vanadium $V^2O^4 \cdot 4HCl \cdot 5H^2O$. — Ce corps s'obtient par évaporation de la solution chlorhydrique d'acide vanadique (Berzélius). Il y a dégagement de chlore. En évaporant dans le vide la même solution, Ditte⁽²⁰⁹⁾ a préparé la combinaison $V^2O^5Cl^2 \cdot 4H^2O$.

Bibromure de vanadyle $VOBr^2$. — En chauffant l'oxytribromure à 180°, on obtient une poudre jaune brun déliquescente, peu stable, perdant du brome et soluble dans l'eau avec la coloration bleue des sels de tétroxyde (Roscoë).

Tribromure de vanadyle $VOBr^3$. — On obtient l'oxytribromure de vanadium en faisant passer des vapeurs de brome sec sur le trioxyde

Bourion. C. R. 138-631 et 760-1904. — (224) Agafonoff J. Ph. Ch. Russe, 35-649-1903. — (225) Thorpe. Chem. N. 24-287-1871. — (226) Benson. An. Chem. Pharm. Lieb. 180-257

chauffé. C'est un liquide rouge foncé qu'on doit rectifier dans le vide. Il bout à 150-156° et se décompose lentement à froid, rapidement à 180° en VOBr^2 et brome libre. D_0 : 2,9675 ; $D_{14,5}$: 2,9325.

Il existe plusieurs autres oxybromures entrevus par Schafarik ⁽²²⁷⁾ et obtenus par action du brome sur les oxydes inférieurs de vanadium. La combinaison $\text{V}^2\text{O}^5\text{Br}^2, 2\text{HBr}, 7\text{H}^2\text{O}$ a été décrite par Ditte ⁽²⁰⁹⁾.

Oxyiodures de vanadium. — Les composés de la forme $\text{V}^2\text{O}^5\text{I}^m.\text{mIII.nII}^2\text{O}$ ont été obtenus par Ditte en faisant agir l'acide iodhydrique concentré sur l'acide vanadique et en éliminant l'iode formé par la poudre d'argent.

Iodate d'acide vanadique $\text{V}^2\text{O}^5, \text{I}^2\text{O}^5, 5\text{H}^2\text{O}$. — Une solution concentrée d'acide iodique transforme l'acide vanadique soluble en paillettes chatoyantes peu solubles dans la liqueur acide, et solubles dans l'eau ⁽²²⁸⁾.

Combinaisons du vanadium et du soufre. — Le vanadium métallique ne se combine pas au soufre. Berzélius a décrit trois sulfures anhydres qui ne sont que des oxysulfures. Kay a étudié les sulfures de vanadium et leurs multiples combinaisons avec les sulfures alcalins.

Bisulfure de vanadium $\text{V}^2\text{S}^2=166,52$. — Le trisulfure se décompose en soufre et bisulfure quand on le chauffe dans l'hydrogène au rouge vif. Masse noire bronzée très oxydable à chaud au contact de l'air. D_{14} : 4,2. Les acides chlorhydrique et sulfurique dilués sont sans action, l'acide nitrique le dissout rapidement ainsi que l'acide sulfurique concentré et chaud. Les alcalis et le sulfure d'ammonium le dissolvent facilement.

Trisulfure de vanadium $\text{V}^2\text{S}^3=198,58$. — Par calcination du trioxyde, du pentoxyde ou d'un chlorure dans un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient le trisulfure. Il en est de même si l'on effectue l'opération dans la vapeur de sulfure de carbone. Le trisulfure se présente en feuillets ou en poudre noire. D : 3,7 à 4,0. Facile à oxyder à chaud ; insoluble dans les acides dilués et chauds, sauf l'acide nitrique. Les sulfures alcalins le dissolvent en donnant une liqueur rouge très foncé.

Pentasulfure de vanadium $\text{V}^2\text{S}^5=262,7$. — Le pentasulfure s'obtient en chauffant le trisulfure avec du soufre à 400° à l'abri de l'air. Il est peu stable et forme une poudre noire. $D=3,0$. Soluble dans les sulfures alcalins. Kay considère les précipités obtenus par voie humide comme des oxysulfures dont la composition est variable ⁽²³⁰⁾.

SULFOVANADATES ALCALINS. — Les vanadates alcalins absorbent l'hydro-

1876. — ⁽²²⁷⁾ SCHAFARIK. Sitz. Akad. Wien. 34-14-1859; (2)-47-251-1865. — ⁽²²⁸⁾ DITTE. C. R. 102-758-1886. — ⁽²²⁹⁾ W. KAY. J. Chem. Soc. 37-728-1880. — ⁽²³⁰⁾ W. KAY. An.

gène sulfuré ; l'anhydride vanadique se dissout dans les sulfures et polysulfures en donnant des sulfovanadates alcalins (²⁵¹⁻²⁵²).

Sulfites de vanadium. — Le sulfite de vanadium a été obtenu en traitant le vanadate de baryte par l'acide sulfureux dissous. La liqueur, séparée du sulfate de baryte, est évaporée et laisse cristalliser dans le vide, $5VO^2, 2SO^2(4,5H^2O)$. Le sulfite de vanadium est susceptible de donner de nombreux sels doubles bleus $R^2O.2SO^2.3VO^2.H^2O$ ou verts $R^2O.2SO^2.VO^2.H^2O$ (²⁵³).

Sulfate de vanadium $SO^4V.7H^2O$, — Le sulfate de vanadium a été préparé par réduction électrolytique de la solution sulfurique de l'anhydride vanadique (²⁵⁴). Il forme des cristaux bleus extrêmement oxydables. Il est soluble dans l'eau ; le sulfure de sodium le précipite en violet, ainsi que les alcalis. Il est extrêmement réducteur et c'est le seul composé minéral qui puisse réduire le sulfate de cuivre en donnant du cuivre métallique (¹⁵⁵). Il est susceptible de donner des sels doubles avec les sulfates alcalins.

Sulfate de trioxyde de vanadium $(SO^3)^4V^2O^59H^2O$. — Brierley (²⁵⁵) a obtenu ce sel par électrolyse. Ce sel est important à cause de ses combinaisons doubles qui constituent les aluns de vanadium semblables aux aluns ordinaires (²⁵⁶⁻²⁵⁷).

Sulfate de tétrouxyde de vanadium $(SO^3)^4V^2O^4$ (*Sulfate hypovanadique, sulfate de divanadyle*) (¹⁹²). — Le tétrouxyde se dissout dans l'acide sulfurique concentré et par évaporation de l'excès d'acide on obtient une poudre insoluble dans l'eau et dans les acides (²⁵⁸). C'est le sulfate anhydre de tétrouxyde qu'on peut cependant hydrater en le chauffant en tube scellé avec de l'eau à 150°. Le tétrouxyde s'oxyde en partie par action de l'acide sulfurique bouillant (²⁵⁹).

Hydrates du sulfate de tétrouxyde. — On les obtient en réduisant le sulfate d'acide vanadique par l'acide oxalique, l'acide sulfureux ; par la dissolution de l'hydrate de tétrouxyde dans l'acide sulfurique dilué. Les hydrates, bien déterminés et obtenus par divers auteurs, constituent des sels bleus que l'alcool précipite de leur solution aqueuse et qui, une fois obtenus, sont solubles très lentement dans l'eau, mais en quantité très considérable. On a décrit $(SO^3)^4V^2O^4 + 4$ et $7 H^2O$ [Berzélius (²⁵¹), Crown (¹⁹⁰)], 10 et $13 H^2O$ (Koppel) (²⁵⁹).

Sulfate acide de tétrouxyde $(SO^3)^4.V^2O^2SO^4H^2.5H^2O$. — On obtient ce sel par évaporation d'une solution acide de sulfate de divanadyle. Les hydrates à 2 et $3 H^2O$ ont été décrits par Crown (¹⁹⁰).

Chem. Pharm. Lieb. **207-50-1881**. — (²⁵¹) BERZÉLIUS An. Ph. Chem. Pogg. **22-1-1831**. — (²⁵²) KNUSS et OHNMAIS. Ber. Chem. Gesell. **23-2547-1890**; An. Chem. Pharm. Lieb. **263-59-1891**; Z. anorg. Chem. **3-264-1893**. — (²⁵³) KOPPEL et BEHRENDT. Ber. Chem. Gesell. **34-3929-1901**. — (²⁵⁴) PICCINI. Z. anorg. Chem. **19-204-1899**. — (²⁵⁵) BRIERLEY. J. Chem. Soc. **49-822-1886**. — (²⁵⁶) PICCINI. Z. anorg. Chem. **11-113-440**. — (²⁵⁷) LOCKE. Am. J. Sc. **16-116-1878**. — (²⁵⁸) GERLAND. Ber. Chem. Gesell. **10-2109-1877**. — (²⁵⁹) KOPPEL et BEHRENDT.

Sulfates de pentoxyde de vanadium. — Les composés anhydres, obtenus par Berzélius⁽²³¹⁾, n'ont pu être reproduits par Ditte qui n'a obtenu que des composés hydratés. Berzélius a décrit le bisulfate d'acide vanadique $V^2O^5, 2SO^2$. Munzig⁽²⁴⁰⁾ et Gerland⁽²⁴¹⁾ confirment l'existence de cette combinaison obtenue sous forme de poudre cristalline en évaporant jusqu'au dégagement de fumées sulfuriques la solution rouge résultant de la saturation de l'acide sulfurique par l'acide vanadique hydraté⁽²⁴²⁾. Gerland a décrit, en outre, un sel de potassium hydraté.

Trisulfate d'acide vanadique $V^2O^5, 3SO^2$. — On évapore à température modérée la dissolution d'acide vanadique dans l'acide sulfurique dilué d'un volume d'eau. Ditte a obtenu, en employant l'anhydride vanadique et l'acide sulfurique concentré, le sulfate $V^2O^5, 3SO^2H^2$ qui recristallise facilement⁽²³⁸⁾.

Dithionate de tétroxyde de vanadium. — Ce sel a été obtenu par double décomposition entre le sulfate de vanadyle et le dithionate de baryum.

Combinaisons du vanadium et de l'azoté. — Berzélius considérait l'azoture comme étant le vanadium métallique.

Azoture de vanadium VAz. — Cet azoture de vanadium s'obtient en chauffant l'oxytrichlorure $VOCl^3$ dans un courant d'ammoniac au rouge blanc⁽⁴⁰³⁾. On peut encore faire agir l'ammoniac gazeux à très haute température sur le métavanadate d'ammonium. L'azoture est une poudre bleue métallique dégageant de l'ammoniac par fusion avec la chaux sodée.

Diazoture de vanadium VAz². — Uhrlaub⁽²⁴⁴⁾ l'obtint le premier, mais ne put fixer sa formule⁽⁴⁰⁰⁾. Il se forme facilement en faisant agir l'ammoniac gazeux sur l'oxytrichlorure à température modérée. Il s'oxyde à l'air humide en dégageant de l'ammoniac⁽²⁴⁵⁾.

Azotate de tétroxyde de vanadium. — Le métal, l'azoture, le carbure, les oxydes inférieurs au pentoxyde se dissolvent facilement dans l'acide nitrique. La solution bleue ne s'oxyde pas par ébullition, mais on n'obtient par concentration qu'un résidu d'acide vanadique hydraté, très peu soluble dans l'acide nitrique concentré⁽¹⁸⁸⁾.

Hoffmann et Kohlschütter ont obtenu des combinaisons d'acide métavanadique, d'hydroxylamine et d'ammoniac⁽²⁴⁶⁾.

Combinaisons du vanadium et du phosphore. — Berzélius seul a décrit un phosphore de vanadium obtenu en calcinant au blanc du phosphate de tétroxyde et du charbon.

Z. anorg. Chem. **35**-155-1905. — (240) MUNZIG. Inaugural Dissertation. Berlin, 1889. — (241) GERLAND. Ber. Chem. Gesell. **11**-98-1878. — (242) FRISTICH. Bül. Akad. Petersb. **9**-199. — (243) BEVAN. Chem. N. **38**-294-1876. — (244) UHRLAUB. An. Ph. Chem. Pogg. **103**-134-1856. — (245) ROSCOE. An. Ch. Ph. (4)-**14**-445-1868. — (246) HOFFMANN et KOHLSCHÜTTER. Z. anorg.

Phosphate de tétr oxyde de vanadium. — Le tétr oxyde de vanadium se dissout dans un excès d'acide phosphorique. La solution bleue cristallise au-dessous de 50°. Les cristaux sont déliquescents et forment une masse blanche boursouffée lorsqu'on les calcine. Ils sont insolubles dans l'alcool. Witz et Osmond ont décrit un phosphate complexe ⁽²⁴⁷⁾.

Phosphates de pentoxyde de vanadium. — L'anhydride vanadique fondu se dissout dans l'acide phosphorique concentré et fournit des paillettes jaunes cristallines peu solubles dans l'acide en excès, solubles et recristallisables dans l'eau. On obtient ainsi l'hydrate $P^2O^5 \cdot V^2O^5 \cdot 14 H^2O$ qui perd facilement 10 molécules d'eau. Si l'on détermine la cristallisation en présence d'acide phosphorique libre, les cristaux renferment $V^2O^5 \cdot 3 P^2O^5$ avec une quantité d'eau variable suivant la température de cristallisation (Ditte) ⁽¹⁸⁸⁾.

Acides phospho-vanadiques. — Le bivanadate de soude, en solution concentrée, fournit avec l'acide phosphorique une masse qui cristallise après quelques jours et a la composition $7 P^2O^5, 6 V^2O^5, 57 H^2O$. Le produit obtenu au moyen du vanadate d'ammonium et cristallisé est représenté par la formule $P^2O^5 \cdot 20 V^2O^5 \cdot 59 H^2O$.

Les phosphates alcalins se combinent facilement aux vanadates et donnent des sels doubles que Friedheim ⁽²⁴⁸⁾ a divisé en deux séries : les sels lutéophosphovanadiques et les sels purpuréophosphovanadiques, combinaisons d'un phosphate et d'un vanadate acides. On pourrait admettre que, dans ces sels, le vanadium remplace le phosphore d'un phosphate. Ces sels ont été décrits en outre par Ditte ⁽²¹²⁾ et par Gibbs ⁽²⁴⁹⁾.

Acides phospho-vanado-vanadiques. — Les phosphates alcalins dissolvent les oxydes intermédiaires du vanadium résultant de la calcination du vanadate d'ammoniaque, ou d'un mélange de tétra et de pentoxyde. Les sels alcalins obtenus sont verts et bien cristallisés. Très complexes, ils répondent à la formule $m P^2O^5 \cdot n V^2O^5 \cdot p V^2O^4 \cdot q M^2O$. aq. sans relations entre les coefficients.

Arséniate de tétr oxyde de vanadium ⁽²⁵⁰⁾ $2 As^2O^3 \cdot V^2O^4 \cdot 5 H^2O$. — L'acide arsénique en excès dissout l'hydrate de tétr oxyde de vanadium ⁽²⁵⁰⁾. Si la saturation est complète, on obtient, outre l'arséniate, un sel basique incristallisable. L'ébullition de l'arséniate d'acide vanadique avec l'acide arsénieux donne un composé de trioxyde qui s'oxyde à l'air en donnant l'arséniate de tétr oxyde. Prismes rectangulaires bleu ciel, solubles dans l'eau et qui, chauffés, se déshydratent puis perdent de l'acide arsénieux volatil et laissent de l'arséniate de pentoxyde de vanadium ⁽²⁵¹⁾.

Arséniate de pentoxyde de vanadium. — L'acide arsénique en excès dissout facilement l'acide vanadique, la liqueur est rouge et

Chem. 16-470-1898. — ⁽²⁴⁷⁾ WITZ et OSMOND. B. Soc. Ch. (2)-38-55-1882. — ⁽²⁴⁸⁾ FRIEDHEIM et SZAMATOLSKY. Ber. Chem. Gesell. 23-1550-1890. — ⁽²⁴⁹⁾ GIBBS. Proc. Am. Ac. 50-1885. — ⁽²⁵⁰⁾ SCHMITZ DUMONT. Inaugural Dissertation, Berlin, 23-2-1891. — ⁽²⁵¹⁾ FRIEDHEIM et

abandonne des cristaux jaunes peu solubles dans l'acide en excès, mais cristallisables dans l'eau peu acide. Les cristaux contiennent : V^2O^5 . As^2O^5 . $18H^2O$, ou $14H^2O$ d'après Ditte⁽²⁵⁸⁾, seulement $11H^2O$ d'après Fernandez⁽²⁵²⁾, $4H^2O$ d'après Schmitz-Dumont.

Acides arsénio-vanadiques. — La combinaison : $5As^2O^5$. $8V^2O^5$. $27H^2O$ de Gibbs n'a pu être reproduite par Friedheim. Elle était obtenue par addition d'acide nitrique dans un mélange de vanadate et d'arséniate de soude. Les arséniovanadates, préparés d'abord par Fernandez⁽²⁵²⁾, ont été décrits par Ditte, par Friedheim, par Gibbs⁽²⁵³⁾ et les données sont contradictoires. Fernandez les considère comme sels de l'anhydride $(AsV)O^5$, ou encore $(AsO^4)VO$.

Acides arsénio-vanado-vanadiques. — Les sels de ces acides sont des cristaux verts obtenus en ajoutant une solution de chlorure de tétroxyde à un mélange d'arséniate et de vanadate alcalin. Le composé ammoniacal serait : $12AsO^5$. $6V^2O^4$. $6V^2O^5$. $5AzH^3$. $12H^2O$.

Combinaisons du vanadium et de l'antimoine. — D'après Gibbs, l'existence de composés vanado-antimoniques et antimonio-vanado-vanadiques est probable^(249 et 255).

Bromure d'antimoine et de vanadium. — Le tribromure d'antimoine, en solution dans l'acide bromhydrique concentré et bromé, dissout l'anhydride vanadique et donne des cristaux hygroscopiques décomposés par l'eau⁽²⁵⁴⁾.

Vanadate de bismuth. — La puchérite est un vanadate de bismuth naturel qui a été reproduit par Frenzel en évaporant, sur l'acide sulfurique, un mélange de nitrate de bismuth et de chlorure de vanadium^(25, 255-256).

MAURICE MONIOTTE.

SCHMITZ DUMONT. Ber. Chem. Gesell. 1530 et 2600-1890. — (252) FERNANDEZ Y CHAVARRI. Ber. Chem. Gesell. 1632-1884; Dissertation, Halle. 1886. — (253) GIBBS. Am. Chem. J. 7-218-1885. — (254) WEINLAND et FEIGGE. Ber. Chem. Gesell. 36-244-1905. — (255) FRENZEL. Jahrbuch f. Miner. 97-514-959-1872, et 680-1875. — (256) WEBSKY. Miner. Mittheilungen, 245-1872; Jahrb. f. Miner. 183-1875.

NIOBIUM $Nb = 94,0$ (ou *Columbium*)

État naturel. — Le niobium se rencontre dans la nature à l'état de niobates de divers métaux. Il est presque toujours accompagné de *tantale* en plus ou moins grande quantité⁽¹⁾ et semble plus répandu que cet élément⁽²⁾. Une faible proportion de *titane*, de *zirconium*, de *germanium*⁽³⁾, d'*étain* et de *tungstène* existe souvent dans les minéraux niobifères. Cette association ne serait qu'accidentelle, d'après Marignac⁽⁴⁾. Nous avons résumé en tableau la composition des niobates naturels, renvoyant au Traité de minéralogie de Dana pour des renseignements minéralogiques plus complets⁽⁵⁾.

La *niobite du Groenland*⁽⁶⁾, la *samarските*⁽⁷⁾, la *wöhlerite*⁽⁸⁾, les *pyrochlores*⁽⁹⁾, l'*euxénite*⁽¹⁰⁾, l'*yttrotalite*⁽¹¹⁾, la *fergusonite*⁽¹²⁾, contiennent de très faibles proportions de tantale, les autres minéraux niobifères sont beaucoup plus tantalifères.

La *niobite*⁽¹³⁾, ou *columbite*⁽¹⁴⁾, est un niobate ferreux ($Nb^2O^5.FeO$) dont le fer est remplacé par du manganèse⁽¹⁵⁾, et le niobium par du tantale en proportions variables jusqu'à constituer la manganotantalite⁽¹⁶⁾, et la tantalite pures. La densité de ce minéral peut varier de 5,2 à 6,46 et il y a proportionnalité entre la densité et la teneur en tantale⁽⁴⁾. De nombreuses analyses ont été publiées sur la niobite. Nous citerons parmi les localités où a été trouvée la niobite dans des granits ou des pegmatites : Groenland, où on rencontre les échantillons les plus purs⁽¹⁵⁻¹⁴⁾, D : 5,595 ; Hill (Pensylvanie)⁽¹⁷⁾, Cravvegia (Italie)⁽¹⁸⁾, l'Isegebiege⁽¹⁹⁾, Brancheville⁽²⁰⁻²¹⁾, Amélia (Colorado)⁽²²⁾ ; Blacks Hills du Dakota⁽²³⁾, Caroline du Nord⁽²⁴⁾, République Argentine⁽²⁵⁻²⁶⁾, Middletown⁽²⁷⁾ et Haddam (Connecticut)⁽²⁸⁾ ; la Vilate (Haute-Vienne)⁽²⁹⁾, Miask (Oural), Bodenmais^(6 et 30) (Bavière), Finlande⁽³¹⁾, etc.

(1) WÖHLER. Mineral Analyse. Göttingen 143-1861. — (2) H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 104-310-1858. — (3) KRUSTSCHOFF. Z. Kryst. 26-335-1896 ; Soc. Min. Russe, 31-412-1891. — (4) MARIGNAC. Bibl. Genève, 25-23-1866. — (5) DANA. Descriptiv Mineralogy, 6^e édit. 751-1905. — (6) BLOMSTRAND. J. prakt. Chem. 99-44-1866. — (7) HILLEBRAND. Proc. Colorado Scient. Soc. 3-58-1888. — (8) WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 7-417-1826. — (9) RAMMELSBERG. Mineral. Chem. Ergänz. 191-1886. — (10) SCHEERER. An. Ph. Chem. Pogg. 50-149-1840. — (11) ENEBERG. Akad. Handl. Stockholm, 23-180-1802. — (12) HAIDINGER. Ed. Phil. Trans. 10-274-1826. — (13) HATTCHETT. Ph. T. Roy. Soc., 1802. — (14) JAMESON. Minéralogie, 582-1805. — (15) NORDENSKJÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. 3-278-1825. — (16) ARZRUNI. B. Soc. Min. Russie. 23-181-1877. — (17) GENTH. Proc. Acad. Philadelphie, 51-1889. — (18) COSSA. Atti Ac. Linc. 3-11-1887. — (19) JANOWSKY. Sitz. Akad. Wien. 80-1-54-1879 ; Ber. Chem. Gesell. 13-159-1880. — (20) OSBORNE. Am. J. Sc. 30-336-1885. — (21) COMSTOCK. Am. J. Sc. 19-131-1880. — (22) DUNNINGTON. Am. Chem. J. 4-138-1882. — (23) HEADDEN. Am. J. Sc. 41-89-1891. — (24) SMITH. An. Ch. Ph. (5)-12-253-1877 ; C. R. 87-146-1878. — (25) STELZNER. Jahrb. f. Min. 305-1874. — (26) SIEWERT. Min. Mittheil. 224-1873. — (27) HALLOCK. Am. J. Sc. 21-412-1881. — (28) BLOMSTRAND. Acta. Univers. Lund. 1865. — (29) DAMOUR. An. Min. 14-423-1848. — (30) MARIGNAC. An. Ch. Ph. (4)-8-68-1866. — (31) HUSSACK. N. Jahresb. für Min. 2-141-1892.

Minéraux du Niobium.

NOM DU MINÉRAL	DENSITÉ	Nb ² O ⁵ %	Ta ² O ⁵ %	FeO %	MnO %	SrO ² %	TuO ² %	AUTRES SUBSTANCES
Colombite du Greenland ⁽¹⁾	5,595	77,97	»	17,53	5,28	0,75	0,15	ZrO ² = 0,15; MgO = 0,25; PbO = 0,12.
Colombite de Bodenmais ⁽²⁾	5,75	56,45	22,19	15,82	2,59	0,58	1,07	ZrO ² = 0,28; MgO = 0,40; eau 0,55.
Colombite de Haddam ⁽³⁾	6,15	51,55	28,55	15,54	4,55	0,54	0,76	ZrO ² = 0,34; eau 0,16.
Samarските ⁽⁴⁾ (mine de mica de Mitchell county, Caroline)	5,72	57,20	18,60	10,90	0,75	»	0,08	MgO = 0,55; terres yttriques 14,45; cériques 4,25; urane 12,46; perte du feu 1,12.
Samarските de l'Oural ⁽⁵⁾	5,899	52,02	11,18	11,15	»	0,79	1,41	SiO ² = 0,12; GlO ² = 0,07; ZrO ² = 1,05; ThO ² = 1,75; UO ² = 11,23; terres yttriques 21,2; cériques 2,18; ZrO ² = 0,17; etc.
Exxénite d'Arendal ⁽⁶⁾	»	55,85	»	»	3,61	»	»	UO ² = 8,86; terres yttriques 26,62; terres cériques 2,54; TiO ² = 24,55.
Eschmitte de Miask ⁽⁷⁾	»	28,81	»	3,17	»	0,18	»	TiO ² = 22,64; erbium 1,12; cériques 24,09; CaO = 2,75; eau 1,07.
Fergusonite Amberst ⁽⁸⁾ (Virginie)	5,2	45,66	»	2,04	»	0,08	0,16	UO ² = 5,47; terres erbiques 27,94; cériques 9,55; ZrO ² = 2,09; CaO = 5,28; eau 5,19.
Fergusonite de Ceylan ⁽⁹⁾	5,6	44,65	2,00	0,50	»	»	»	UO ² = 5,11; terres erbiques 57,91; CaO = 2,02.
Wöhlerite ⁽¹⁰⁾ (Langesundfjord, Norvège)	»	14,41	4,98	2,50	»	»	»	SiO ² = 28,45; ZrO ² = 19,65; CaO = 26,18; Na ² O = 0,18.
Pyrochlore de Miask ⁽¹¹⁾	»	55,19	»	1,84	»	»	»	TiO ² = 10,47; ThO ² = 7,56; cériques 7,00; CaO = 14,45; Na ² O = 5,01; fluor non dosé; eau 0,70.
Polycrase de Hitterve ⁽¹²⁾ (Norvège)	»	25,16	»	0,45	»	»	»	TiO ² = 29,09; UO ² = 5,62; terres erbiques 53,46; terres cériques 2,94; eau 3,00.

(1, 2, 3) BLOSSFELD, J. prakt. Chem. 99-44-1866. — (4) SMITH, An. Ch. Ph. (5)-12-255. — (5) GARTSCHOFF, Z. Kryst. 26-355-1896. — (6) RAMMELSBERG, Sitz. preuss. Akad. 428-1874. — (7) MARGNAC, Bibl. Arch. 29-286-1867. — (8) MALLER, Am. J. Sc. 4-4-397-1881. — (9) PRIOR, Mineral Magazine and Journ. of Min. Soc. 12-96-1899. — (10) BREWSTER (Norvège). — (11) RAMMELSBERG, Min. Ch. Erganz. 191-1886. — (12) SCHEERER, Chem. Zeit. 169-1891.

La *branzilite* est une variété brésilienne nouvelle de ce minéral qui accompagne souvent les monazites et les minerais de thorium⁽³²⁾ (steenstrupine).

La *samarските* [*uranotantale*⁽³³⁾], l'*ylttröillménite*⁽³⁴⁾, la *nohlite*⁽³⁵⁾, la *viétinghofite*⁽³⁶⁾, l'*hielmite*⁽³⁷⁻³⁸⁾ constituent un niobate de terres rares renfermant des quantités notables d'urane [Caroline du Nord⁽⁷⁾, lac Baïkal⁽³⁶⁾, Suède⁽³⁷⁾, Caucase⁽³⁹⁾, Oural⁽⁴⁰⁾].

L'*euxénite*⁽⁴¹⁾ est un niobotitanate d'yttria qui contient des traces de germanium⁽⁴²⁾ et dont l'analyse⁽⁴⁵⁾ n'a pu être effectuée quantitativement par Marignac⁽⁵⁰⁾; trouvée à Jölster, Arendal⁽⁴⁴⁾ (Scandinavie), Caroline du Nord⁽⁴⁸⁾.

L'*eschinite*⁽⁴⁶⁻⁴⁷⁾, beaucoup plus rare que l'euxénite, a une composition très voisine. Ce minéral a été trouvé à Miask dans les sables aurifères de l'Oural, dans les granits et pegmatites de Norvège et de Silésie.

La *polymignite*⁽⁴⁸⁾ est aussi un niobotitanate de cérium contenant, en outre, du fer et du calcium⁽⁴⁹⁾. Le *polycrase*⁽⁵⁰⁾ renferme moins d'acide niobique et plus d'acide titanique que l'euxénite⁽⁵¹⁻⁵²⁻⁵³⁾, il a été trouvé à Hitterøe (Norvège) dans le granit, ainsi qu'en Suède, en Allemagne près de Dresde, et dans les Carolines du Nord et du Sud.

L'*arrhénite*⁽⁵⁴⁾, la *blomstrandite*⁽⁵⁵⁾ et la *rogersite*⁽⁴⁵⁾ sont aussi des variétés de niobotitanates. Avec la *fergusonite*⁽¹²⁾ et ses variétés [*tyrite*⁽⁵⁶⁾, *rutherfordite*⁽⁵⁷⁾, *kochelite*⁽⁵⁸⁾, *sipyrite*⁽⁵⁹⁾, etc.], l'acide niobique est accompagné de quantités généralement plus considérables d'acide tantalique^(45, 51). C'est de plus un minéral renfermant des quantités notables d'hélium⁽⁶⁰⁾; trouvé à Ytterby (Suède) et au Groenland.

La *wöhlerite*⁽⁴⁴⁾ est un niobate de calcium et de sodium dans lequel Rammelsberg n'a pas trouvé de tantale; Brevig (Norvège). Enfin les *pyrochlores* constituent un niobate de calcium plus ou moins impur dans lequel l'acide tantalique n'a jamais été signalé. Ce minéral est cristallisé en octaèdres réguliers et a été trouvé à Miask, Brevig, à Kaisersthal, au Colorado⁽⁶¹⁾. La *koppite*⁽⁶²⁻⁶³⁾, l'*hatchettolite*⁽⁴⁵⁾, la *microlite*⁽⁶⁴⁾.

— (32) CHRISTENSEN. Z. Kryst. 34-639-1901. — (33) H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 48-553-1859; 77-457-1848. — (34) HERMANN. J. prakt. Chem. 42-129-1847; 44-216-1848. — (35) NORDENSKJÖLD. G. For. Förh. 1-7-1872. — (36) DAMOUR. B. Ac. St-Petersbourg 23-463-1877. — (37) NORDENSKJÖLD. Öfv Akad. Stockholm, 17-34-1860; An. Ph. Chem. Pogg. 111-279-1860. — (38) RAMMELSBURG. Ber. Chem. Gesell. 926-1870. — (39) TSCHERNIK. J. Soc. Ph. Ch. russe, 34-684-1902. — (40) ROSE, FINKENER, WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 118-479-1865. — (41) SCHEERER. An. Ph. Chem. Pogg. 72-566-1847. — (42) KRÜSS. Ber. Chem. Gesell. 1-4-1871. — (43) JENY. Inaug. Dissert. Iena, 1871. — (44) RAMMELSBURG. An. Ph. Chem. Pogg. 150-208-1875. — (45) SMITH. Am. J. Sc. 13-359-1877. — (46) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 4-15-1825. — (47) MARIGNAC. Bibl. Univ. Archives, 29-282-1867. — (48) BERZÉLIUS. Akad. Hand. Stockholm, 358-1824. — (49) FRANKENHEIM. An. Ph. Chem. Pogg. 91-160-1854. — (50) SCHEERER. An. Ph. Chem. Pogg. 62-450-1844. — (51) RAMMELSBURG. Sitzpreuss. Akad. 425-1871. — (52) BLOMSTRAND. Mineskrift Sällsk Lund, 19-1878. — (53) HIDDEN et MACKINTOSH. Am. J. Sc. 41-423-1891. — (54) ENGSTRÖM. Inaugural Dissert. Upsala, 1877. — (55) LINDSTRÖM. G. For. Förh. 2-162-1874. — (56) FORBES. N. Ph. J. 1-67-1855; Ph. Mag. 13-91-1857. — (57) SHEPARD. Am. Assoc. 4-512-1850. — (58) WENSKY. Z. für Geol. 20-250-1868. — (59) J. W. MALLET. Am. J. Sc. 14-397-1877; 22-52-1881. — (60) RAMSAY. Proc. Roy. Soc. Londres, 62-525-1898. — (61) LACROIX. C. R. 109-38-1889. — (62) KNOP. Jahrb. Min.

l'haddamite⁽⁶⁵⁻⁶⁶⁾, la *perowskite*, la *pyrrite*⁽⁵⁵⁾ se rattachent à cette espèce minéralogique importante.

De petites quantités d'acide niobique et d'acide tantalique ont été décelées dans les minerais d'étain [Montebras⁽⁶⁷⁾, Swaliland⁽⁶⁸⁾], dans le wolfram⁽⁶⁹⁾ d'Auvergne, dans la pechblende⁽⁷⁰⁾, la cryolithe⁽⁷¹⁾.

Historique⁽⁷²⁾. — Hatchett^(72 a) découvrit en 1801 et désigna sous le nom de columbium un nouveau métal existant dans un minéral américain. Ekeberg⁽¹¹⁾, en 1802, signala, sous le nom de tantale (difficile à dissoudre) un élément semblable qu'il avait trouvé dans deux minéraux suédois, la tantalite de Kimito et l'ytrotantalite d'Ytterby⁽⁷³⁾. En 1809, Wollaston⁽⁷⁴⁾ et Klaproth crurent pouvoir affirmer l'identité de ces nouveaux métaux. Cette opinion prévalut et Berzélius⁽⁷⁵⁾, après ses belles analyses des tantalites de Finlande⁽⁷⁶⁾, étudia les propriétés générales de l'acide tantalique, du tantale et de ses composés.

Wollaston avait cependant signalé des différences considérables dans la densité des tantalites et de l'acide qu'on en extrayait. H. Rose⁽⁷⁷⁾, dans le but d'éclaircir ces anomalies, étudia longuement, de 1844 à 1862, les propriétés de ces acides. Il crut distinguer d'abord trois corps distincts : l'acide tantalique, l'acide niobique, l'acide pélopique (Pelops, frère de Niobé) ; plus tard il fut amené à considérer les deux derniers comme étant deux termes d'oxydations d'un même élément : le niobium. Les tentatives toujours infructueuses pour transformer l'acide hyponiobique en acide niobique et *vice versa* amenèrent Marignac⁽⁷⁸⁾ à conclure que l'acide niobique de Rose n'était qu'un mélange variable d'acide du niobium et du tantale, tandis que l'acide hyponiobique, par suite de sa préparation, était de l'acide niobique pur.

Blomstrand^(6, 79), par l'étude des chlorures et des oxychlorures de niobium ; Marignac⁽⁸⁰⁾, par celles des fluosels doubles ; Sainte-Claire Deville et Troost⁽⁸¹⁾, par l'étude des densités de vapeurs, démontrèrent presque simultanément que les minéraux niobifères ne contiennent réellement que deux éléments simples : le niobium et le tantale. Le *dianium* que von Kobell⁽⁸²⁾ signalait, en 1860, dans divers minéraux, se

67-1875. — ⁽⁶⁵⁾ BAILEY. J. Chem. Soc. 49-153-1886. — ⁽⁶⁶⁾ SHEPARD. Am. J. Sc. 27-561-1835 ; 32-558-1857 ; 43-116-1842. — ⁽⁶⁸⁾ HAYES. Am. J. Sc. 43-35-1842 ; 46-158-1844. — ⁽⁶⁹⁾ DUNNINGTON. Am. Chem. J. 3-150-1881. — ⁽⁷⁰⁾ CARON. C. R. 61-1064-1865. — ⁽⁷¹⁾ PRIOR. Mineral Magaz. and. J. of. Min. Soc. 12-96-1899. — ⁽⁷²⁾ PHIPSON. C. R. 65-419-1867. — ⁽⁷³⁾ SCHEERER. An. Ph. Chem. Pogg. 72-56-1847. — ⁽⁷⁴⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. An. Ch. Ph. (3)-61-509-1861 ; C. R. 49-210-510-1859. — ⁽⁷⁵⁾ ROSE. An. Ch. Ph. 3-13-550-1845 ; An. Ph. Chem. Pogg. 63-317-1844. — ⁽⁷⁶⁾ EKEBERG. Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. 1-68-1802 ; An. Ch. 43-276-1802 ; Crelles Annalen, 1-3-1805 ; J. Scherer, 9-598-1805. — ⁽⁷⁷⁾ WOLLASTON. J. Chem. Ph. Schweig. 1-520-1811 ; An. Ph. Gilbert 37-98-1811. — ⁽⁷⁸⁾ BERZÉLIUS. Kongl. Vet. Acad. Handl. 2-1824 ; An. Ch. Ph. (2)-29-500-1825. — ⁽⁷⁹⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-3-140-1816. — ⁽⁸⁰⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 63-317-1844 ; An. Ch. Ph. (3)-13-550-1845. — ⁽⁸¹⁾ MARIGNAC. Bibl. Genève, 23-326-1865. C. R. 60-234-1865. — ⁽⁸²⁾ BLONSTRAND. An. Chem. Pharm. Lieb. 135-198-1865 ; C. R. 61-852-1865. — ⁽⁸³⁾ MARIGNAC. Bibl. Genève, 23-249-1865. — ⁽⁸⁴⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. C. R. 60-422-1865. — ⁽⁸⁵⁾ VON KOBELL. Sitz. Bayer. Akad. 1860 ; An. Chem. Pharm. Lieb. 114-

confondait avec le niobium. L'*illménium* ⁽⁸⁵⁾, dont Hermann soutint l'existence dans la samarskite et l'eschinite, malgré les travaux de Marnignac ⁽⁴⁾, n'était qu'un mélange de niobium et de titane: Enfin le *neptunium* ⁽⁸⁴⁾ d'Hermann a été identifié avec le niobium ⁽⁸⁵⁾. Le *niobium* est appelé *columbium* en Amérique et en Angleterre, et il semble que cette dénomination soit plus légitime ⁽⁸⁶⁾ que celle de niobium qui lui a été donnée en Europe après les travaux de H. Rose ⁽⁸⁷⁾.

Préparation. — Le niobium métallique absolument pur n'a pas été préparé. Le métal le plus pur obtenu par Roscoë contenait encore 0,27 pour 100 d'hydrogène. Une *fonte de niobium*, pauvre en carbone, a été obtenue par Moissan au four électrique.

1° Réduction de l'acide niobique par le charbon. — Arskel Larrison ⁽⁸⁵⁾ a indiqué la possibilité d'obtenir le métal au four électrique. Moissan ⁽⁸⁸⁾, en chauffant un mélange intime de 82 parties d'acide niobique et 18 parties de charbon de sucre avec un arc de 600 ampères et 50 volts, maintenu trois minutes, a préparé sans difficulté une fonte de niobium non graphitée contenant de 2,5 à 3,4 pour 100 de carbone combiné.

2° Réduction du pentachlorure par l'hydrogène. — Roscoë ⁽⁸⁹⁾, en répétant sur le chlorure de niobium, avec les mêmes précautions, l'expérience qui lui avait donné si péniblement le vanadium, a obtenu des croûtes métalliques grises de métal contenant de l'hydrogène. Blomstrand ⁽⁶⁾ avait essayé antérieurement la même préparation.

Goldschmidt ⁽⁹⁰⁾ a pu réduire l'acide niobique par l'aluminium en poudre.

3° Essais infructueux. — De nombreuses tentatives ont été faites sans succès pour l'obtention du métal. Nous citerons la réduction du fluoxyniobate de potassium par le sodium ⁽⁸⁷⁾ qui donne l'oxydure; du fluoniobate de potassium par le sodium qui fournit l'hydrure ⁽⁹¹⁾, par le zinc et le sodium, qui a donné le même résultat, enfin par l'aluminium qui permet d'obtenir un alliage défini des deux métaux ⁽⁹²⁾. L'électrolyse du fluoniobate de potassium fondu n'a donné qu'une corrosion violente des électrodes de platine ⁽⁹²⁾; enfin, les essais de réduction de l'acide niobique par le charbon et le carbonate de soude ont permis de découvrir les azotocarbures ⁽⁹³⁾.

Propriétés physiques. — Le métal de Roscoë et la fonte peu carburée de Moissan ont des propriétés analogues. La densité du métal de Roscoë est de 7,06 à 15°. La fonte de Moissan est assez dure pour

537-1860; J. prakt. Chem. 79-281-1860. — ⁽⁸⁵⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. 38-91-1846; (2)-2-108-1870; 3-575-1871; 4-178-1871. — ⁽⁸⁴⁾ HERMANN. Z. anal. Chem. 544-1871. — ⁽⁸⁶⁾ ARSKEL LARRISON. Z. anorg. Chem. 12-189-1896. — ⁽⁸⁶⁾ LAWRENCE SMITH. An. Ch. Ph. (5)-12-253-1877. — ⁽⁸⁷⁾ H. ROSE. An. Ch. Ph. (3)-54-426-1858; An. Ph. Chem. Pogg. 104-310-1858. — ⁽⁸⁸⁾ H. MOISSAN. C. R. 133-20-1901. — ⁽⁸⁹⁾ ROSCOË. Chem. N. 37-25-1878. — ⁽⁹⁰⁾ GOLDSCHMIDT et VAUTIN. J. Soc. Chem. Ind. 19-543-1898. — ⁽⁹¹⁾ MARNIGNAC. C. R. 66-180-1868. — ⁽⁹²⁾ MARNIGNAC. Bibl. Genève, 31-89-1868. — ⁽⁹³⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C.

raier facilement le quartz, son point de fusion est supérieur à 1800°, car elle ne fond pas au chalumeau oxyhydrique.

Propriétés chimiques. — La fonte prend feu dans l'oxygène à 400°, l'acide niobique semble foisonner au moment de la combustion ; la vapeur de soufre à 600° ne produit qu'une attaque superficielle. Dans un courant d'azote à 1200°, le métal se recouvre d'une belle couche jaune d'un azoture de niobium ; mais, de 500 à 600°, l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine sont sans action apparente (Moissan).

Maintenu à l'état liquide, le niobium absorbe lentement du carbone, mais il n'a pas été obtenu de fonte contenant un excès de graphite. Le niobium s'allie difficilement aux métaux ; le sodium, le potassium, le magnésium peuvent être distillés sur le niobium sans qu'il y ait combinaison. A sa température de fusion, le fer s'y allie en petite quantité. L'aluminium fournit un alliage NbAl³. L'acide chlorhydrique gazeux attaque la fonte de niobium au-dessous du rouge, sans incandescence. Il se sublime un chlorure blanc jaunâtre. Le niobium ne réagit ni sur la vapeur d'eau, ni sur l'hydrogène sulfuré. Le gaz ammoniaque passant au rouge sur la poudre fine du métal est dissocié en hydrogène et azote sans qu'il y ait variation de poids. Le gaz sulfureux est réduit à 600° avec incandescence, l'anhydride phosphorique est réduit au rouge sombre, et il se dégage des vapeurs abondantes de phosphore. De même, les acides iodique et arsénique sont réduits au rouge. Le bichlorure de mercure est ramené à l'état de mercure métallique tandis qu'il se forme du chlorure de niobium. Le sulfate de potassium est également réduit à l'état de sulfure avec production de cristaux bleus cubiques. L'acide fluorhydrique concentré dissout lentement la fonte de niobium, l'addition d'acide nitrique provoque une dissolution rapide avec échauffement et départ de vapeurs nitreuses. Les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique étendus, sont sans aucune action. L'acide sulfurique concentré et bouillant prend une couleur brune en attaquant lentement le métal. L'ensemble des propriétés réductrices énergiques du niobium l'éloigne des métaux et le rapproche du bore, du silicium, du vanadium (Moissan) ⁽⁸⁸⁾.

Caractères et analyse ^(94 à 96). — Le niobium présente, au point de vue analytique, beaucoup de caractères que possède aussi le tantale. Tous les minéraux de ce groupe sont insolubles dans l'eau, il en est de même des oxydes, des sulfures et de la plupart des niobates et tantalates métalliques. Les sels alcalins solubles sont déjà décomposés par le passage d'un courant d'acide carbonique dans la liqueur. Les composés du niobium et du tantale sont facilement transformés en acides niobique ou tantalique soit par fusion avec le bisulfate de potasse, soit par évaporation avec une petite quantité d'acide sulfurique dilué jusqu'à apparition de fumées d'acide sulfurique. En reprenant la masse par l'eau, dans les

R. 66-185-1868. — ⁽⁹⁴⁾ H. ROSE. *Traité de chimie analytique*, édit. franç. Masson 356-1859 ; 460-1862 — ⁽⁹⁵⁾ PLATTNER RICHTER. *Essais au tube fermé* 210-1895. — ⁽⁹⁶⁾ CARNOT. *Analyse des*

deux cas les acides niobique et tantalique restent insolubles. En présence de titane cependant, une partie de ces acides passe dans la solution en même temps que l'acide titanique. L'ébullition prolongée de la liqueur très diluée et presque neutre précipite complètement les trois acides. Nous mentionnerons, comme caractères essentiels de l'acide niobique, caractères qui permettent la distinction d'avec l'acide tantalique et d'avec l'acide titanique :

1° La coloration jaune qu'il prend lorsqu'on le calcine et qui disparaît par refroidissement, l'acide tantalique reste toujours blanc; la densité est de 4,5 pour l'acide niobique, voisine de 8,0 pour l'acide tantalique calciné.

2° La solution chlorhydrique d'un niobate alcalin est additionnée d'acide sulfurique dilué, une lame de zinc donne, dans cette liqueur, une coloration bleue, puis une liqueur et des flocons bruns⁽⁹⁷⁾. Les tantalates ne fournissent pas de coloration. Avec le niobium, la coloration ne se produit plus si l'on ajoute un fluorure alcalin dans la solution, ce qui différencie le niobium du titane.

3° L'acide fluorhydrique dissout l'acide niobique hydraté ou obtenu après fusion avec le bisulfate de potasse. La dissolution, additionnée de fluorure de potassium, donne, s'il y a beaucoup d'acide fluorhydrique libre, du fluoniobate et, s'il y en a moins, du fluoxyniobate. Ce sel est soluble dans 15 parties d'eau à 15° et cristallise en lamelles nacrées. Dans les mêmes conditions l'acide tantalique donne toujours le fluotantalate, peu soluble dans l'eau (une partie dans 150 parties d'eau) et cristallisé en fines aiguilles caractéristiques. L'ébullition prolongée transforme partiellement ce sel peu soluble en un sel insoluble tandis que la liqueur devient acide. La formation de ce sel insoluble est donnée comme une preuve de la présence de fluotantalate dans le fluoxyniobate.

4° Le chlore sec agit au rouge sur un mélange très intime d'acide niobique et de charbon en excès. Il se fait un chlorure jaune fusible et volatil, $NbCl_5$, et de l'oxychlorure blanc peu volatil et infusible. Avec l'acide tantalique il ne se forme qu'un chlorure jaune fusible et volatil.

5° Une réaction sensible⁽⁹⁸⁾ du niobium consiste à ajouter du sulfocyanate de potassium, du zinc et de l'acide chlorhydrique à ses composés dissous. On observe une coloration jaune d'or stable 24 heures que ne fournit ni le titane, ni le tantale dans les mêmes conditions.

6° L. Lévy⁽⁹⁹⁾ a indiqué une série de réactions permettant de distinguer les trois acides au moyen de la morphine, de la codéine et de la résorcine; une trace de réactif est humectée dans un verre de montre de 8 à 10 gouttes d'acide sulfurique concentré. On ajoute un peu de la matière à étudier. La morphine permet de déceler l'acide titanique, la codéine donne du mauve avec l'acide niobique, du vert avec l'acide tantalique. Enfin la résorcine produit une coloration violet améthyste caractéristique de l'acide tantalique. Les réactions au tube fermé et au chal-

substances minérales Dunois, 1898 et 1904. — ⁽⁹⁷⁾ Wöhlér. An. Ph. Chem. Pogg. 48-95-1859.
— ⁽⁹⁸⁾ PENNINGTON. J. Am. Chem. Soc. 18-38-1896. — ⁽⁹⁹⁾ L. Lévy. C. R. 103-1074-1886. —

meau sont précieuses pour caractériser l'acide niobique, dont la perle de phosphore est violette dans la flamme réductrice (Haushofer).

Séparations. — S'il est facile de séparer l'acide niobique de la plupart des autres éléments, la séparation du niobium, du titane et du tantale présente de très grandes difficultés. L'attaque des minéraux niobifères ou tantalifères s'effectue généralement par fusion avec le bisulfate de potassium (6 fois le poids du minéral) ou par fusion avec le fluorhydrate de fluorure de potassium. Dans ce dernier cas, les acides niobique, tantalique, titanique, la zircone, la silice forment des fluosels doubles plus ou moins solubles; dans le premier cas, ces acides restent insolubles quand on enlève les sulfates alcalins par ébullition avec de l'eau.

Les acides tungstique et stannique, qui sont également en partie insolubles et accompagnent souvent les acides du niobium, sont facilement dissous par digestion des acides lavés avec du sulfhydrate d'ammoniaque à une douce chaleur. Après ce traitement, les acides, colorés en noir par un peu de sulfure de fer, sont lavés à l'acide chlorhydrique ou sulfurique très étendu. Si le résidu n'est pas blanc, il faut refondre les acides avec du bisulfate et renouveler le traitement.

La silice sera éliminée par évaporation à sec avec un peu d'acides fluorhydrique et sulfurique. Les acides insolubles sont constitués alors par l'acide titanique, l'acide niobique, l'acide tantalique. La transformation en fluosels de potassium permet d'opérer par cristallisation fractionnée un dosage approximatif assez satisfaisant des trois acides (Marignac). Le dosage du titane, en présence du niobium par réduction de la solution chlorhydrique des fluosels dissous au moyen du zinc métallique et titrage ultérieur au permanganate de potassium, a été reconnu plus exact par Marignac⁽⁴⁷⁾. Nous citerons comme analyses de minéraux les procédés employés pour la *columbite* (⁹⁸⁻¹⁰⁰⁻¹⁰¹), la *fergusonite* (¹⁰²), la *samaraskite* (¹⁰³), l'*eschynite* (⁴⁷).

Poids atomique. — Les déterminations de Rose⁽²⁾ se rapportent vraisemblablement à un mélange de chlorures de niobium et de tantale. Il trouva 103 par analyse du chlorure $NbCl^5$ et 98,3 par celle de l'oxytrichlorure $NbOCl^3$.

Blomstrand⁽²⁸⁾, par les mêmes méthodes, obtint 96,6 et, par l'analyse du niobate de soude, il conclut que le poids atomique vrai est voisin de 95. Marignac⁽⁸⁰⁾ obtint, par l'analyse d'un sel bien défini et bien cristallisé, le nombre 94⁽¹⁰⁴⁾. Aucune détermination n'a été effectuée depuis cette époque et Richards⁽¹⁰⁵⁾ confirme ce poids atomique.

Hydruure de niobium NbH. — La réduction du fluoniobate de potassium par le sodium dans un creuset de fer fournit un métal très divisé dans la scorie. On emploie une partie de sodium pour deux de

⁽¹⁰⁰⁾ RAMMELBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **144**-56-1871. — ⁽¹⁰¹⁾ GIBBS. Am. J. Sc. (2)-**37**-555-1864. — ⁽¹⁰²⁾ KRÜSS et NILSON. Ber. Chem. Gesell. **20**-1676-1887. — ⁽¹⁰³⁾ SMITH. C. R. **87**-146-1878. — ⁽¹⁰⁴⁾ MARIGNAC. An. Ch. Ph. (4)-**8**-16 et 28-1866. — ⁽¹⁰⁵⁾ RICHARDS. Am. J. Sc.

fluoniobate préalablement fondu avec son poids de fluorhydrate de potassium. On chauffe assez pour éliminer le sodium en excès. La masse est épuisée à l'eau froide ou à l'eau chaude, puis très prudemment à l'eau chargée d'acide fluorhydrique. Le résidu est une poudre grise très ténue d'une densité de 6 à 6,6. C'est un hydrure de niobium NbH renfermant 1,05 d'hydrogène. Chauffé dans l'hydrogène au rouge sombre, il ne change ni de poids, ni de composition. Chauffé à l'air, il brûle avec incandescence bien au-dessous du rouge et à une température d'autant plus basse qu'il a été lui-même préparé à plus basse température. L'acide fluorhydrique concentré, à froid, étendu, à l'ébullition, le dissout facilement avec dégagement d'hydrogène et coloration brune. L'acide sulfurique bouillant, le bisulfate de potasse en fusion l'attaquent, mais les autres acides concentrés et bouillants sont sans action. La potasse en solution le dissout à l'ébullition. Toutes ces propriétés coïncident avec les propriétés du niobium décrit par Rose. Il y a cependant une grande différence, car le niobium de Rose ne fixait que 21 à 22 pour 100 d'oxygène par grillage tandis que le corps de Marignac augmente de 35 à 38 pour 100. La formation de l'hydrure serait due à l'action hydrogénante du sodium quand on reprend le produit de la réduction par l'eau⁽⁹²⁾.

Combinaisons du niobium avec le fluor. — Les combinaisons binaires du niobium et du fluor ne sont pas connues. La fonte de niobium, légèrement chauffée, brûle avec facilité dans le fluor en donnant d'épaisses fumées blanches d'un fluorure volatil (Moissan)⁽⁸⁸⁾. L'hydrate d'acide niobique se dissout à froid dans l'acide fluorhydrique, la solution très concentrée ne cristallise pas, mais si l'on chauffe à sec il se produit des fumées blanches et il reste finalement de l'acide niobique. Il semble cependant que le fluorure de niobium soit susceptible de se former et de se volatiliser en petite quantité si l'on fait réagir, à froid, de l'acide niobique calciné avec de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique concentré. Si l'on chauffe, les vapeurs condensées ne contiennent plus d'acide niobique (Rose)⁽¹⁰⁶⁾. La dissolution de l'acide niobique dans l'acide fluorhydrique est susceptible de donner avec les fluorures alcalins des fluosels si la solution est très acide, des fluoxysels si la solution est presque neutre. Ces sels ont été étudiés systématiquement par Marignac⁽⁸⁰⁻¹⁰⁴⁾.

Combinaisons du niobium avec le chlore. — Le niobium forme deux composés chlorés bien définis, le trichlorure NbCl₃ et le pentachlorure NbCl₅.

TRICHLORURE DE NIOBIUM NbCl₃ = 200,35 (Nb : 46,91; Cl : 53,08)

Ce composé se forme quand on fait passer lentement des vapeurs de pentachlorure dans un tube chauffé au rouge⁽⁸⁹⁾.

Des vapeurs d'oxytrichlorure passant sur du magnésium chauffé donnent naissance à un sous-chlorure brun violet⁽⁸¹⁾.

20-543-1880; Z. anorg. Chem. 19-342. — ⁽¹⁰⁶⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 108-465-1859.

L'acide niobique chauffé à 440° dans la vapeur de tétrachlorure de carbone donne aussi du tétrachlorure⁽¹⁰⁷⁾.

Propriétés. — Il se présente comme un dépôt noir à éclat métallique, ou comme des aiguilles longues et dichroïques. Il n'est ni volatil, ni déliquescent. L'eau et l'ammoniaque aqueuse ne le décomposent pas, l'acide nitrique étendu l'oxyde, il se forme de l'acide niobique et de l'acide chlorhydrique. Au rouge, dans un courant d'acide carbonique il fournit de l'oxyde de carbone et de l'oxytrichlorure de niobium, ce qui explique la difficulté de la réduction de l'oxytrichlorure par le charbon.

PENTACHLORURE DE NIOBIUM $NbCl_5 = 271,25$ (Nb : 34,65; Cl : 65, 34)

Préparation. — 1° Ce composé s'obtient avec facilité par la méthode générale de Moissan : action d'un courant de chlore sec sur la fonte de niobium en fragments chauffés dans un tube de verre au-dessus de 200°. Le chlorure peut être recueilli dans un tube à ampoules comme il est indiqué ci-dessous.

2° Un mélange intime d'acide niobique et de charbon de sucre en grand excès (4 fois la quantité théorique) est fortement calciné au four à vent. On l'introduit ensuite dans un tube de Bohême très large et présentant des étranglements successifs pour former des ampoules faciles à sceller. Le tube est d'abord chauffé lentement et traversé par un courant de gaz carbonique sec. On le laisse refroidir, puis on y fait passer un courant de chlore et on ne chauffe au rouge que lorsque tout le gaz carbonique est déplacé. Le chlorure formé se condense dans la première ampoule, on peut le redistiller ensuite dans les ampoules suivantes pour séparer l'oxytrichlorure moins volatil. Les chlorures formés sont tous deux très volumineux et, pour obtenir 12 à 15 grammes de produit, Rose employait un tube de verre de 1^m,60 de long et de 20 millimètres de diamètre⁽¹⁰⁸⁾.

Formation. — 1° Action du chlore sur l'oxytrichlorure.

2° Action de l'acide niobique sur le pentachlorure de phosphore en tubes scellés (Pennington)⁽⁹⁸⁾.

3° En faisant passer des vapeurs de tétrachlorure de carbone entraînées par un courant de chlore sur de l'acide niobique chauffé, on a pu obtenir le pentachlorure de niobium (Delafontaine et Linebarger)⁽¹⁰⁷⁾.

Propriétés. — Il forme des cristaux jaunes fondant à 194° et bouillant à 240°,5⁽¹⁰⁹⁾. La vapeur est jaune $D_{360} : 9,6$; D théorique : 9,38⁽¹¹⁰⁾. Il se sublime sans décomposition dans le sulfure de carbone en vapeurs. L'hydrogène le réduit au rouge vif en niobium métallique⁽²⁸⁻³⁹⁾. À l'air il répand d'épaisses fumées d'acide chlorhydrique et se décompose par l'humidité si rapidement qu'on ne peut le transvaser sans l'altérer. L'eau le décompose en acide chlorhydrique et acide niobique en partie dissous dans la liqueur acide. L'acide chlorhydrique concentré le dissout à

—⁽¹⁰⁷⁾ DELAFONTAINE et LINEBARGER. J. Am. Chem. Soc. **18**-552-1896. —⁽¹⁰⁸⁾ ROSE et WEBER. An. Pl. Chem. Pogg. **90**-462-1853. —⁽¹⁰⁹⁾ DEVILLE et TROOST. C. R. **64**-294-1867. —⁽¹¹⁰⁾ DEVILLE

froid; en étendant d'eau et en chauffant, la majeure partie de l'acide niobique précipite. L'acide sulfurique le dissout également en mettant d'ailleurs l'acide chlorhydrique en liberté. Par dilution et ébullition tout l'acide niobique est précipité. L'alcool le dissout également et, par distillation, la partie non volatile est un liquide sirupeux, soluble dans l'eau, mais déposant de l'acide niobique à l'ébullition.

L'analyse en a été effectuée en décomposant un poids déterminé du chlorure par l'eau. La dissolution, saturée d'ammoniaque, est chauffée au bain-marie jusqu'à disparition de l'odeur, puis acidulée à l'acide nitrique; le chlore est dosé dans la liqueur séparée de l'hydrate niobique.

Pentabromure de niobium NbBr^5 . — Ce composé se fait en même temps que l'oxytribromure, quand on fait passer des vapeurs de brome entraînées par un courant rapide du gaz carbonique sur un mélange bien calciné d'acide niobique et d'un grand excès de charbon. C'est un solide rouge pourpre volatil⁽¹⁰⁸⁾ contenant probablement ainsi un excès de brome libre. Moissan signale, au contraire, la formation d'un corps jaune peu coloré dans l'action des vapeurs de brome sur la fonte de niobium.

Combinaisons du niobium et de l'oxygène. — On connaît bien trois composés oxygénés du niobium : le bioxyde Nb^2O^3 , le tétroxyde Nb^2O^4 ; le pentoxyde Nb^2O^5 . Il semble, de plus, exister un oxyde bleu dont la composition n'est pas exactement connue, et un trioxyde Nb^2O^3 .

Bioxyde de niobium Nb^2O^3 (oxydule, protoxyde). — Ce corps regardé par Rose⁽³⁾ et par Hermann⁽¹⁴¹⁾ comme le niobium métallique a été défini par Delafontaine⁽¹⁴²⁾.

Préparation. — 1° On réduit par le sodium, dans un creuset de fer, un mélange préalablement fondu et pulvérisé de fluoxyniobate de potassium et de chlorure de potassium en poids égaux. La masse chauffée dix minutes au chalumeau est traitée par l'eau froide, lavée à la soude faible, puis à l'alcool étendu.

Formation. — Le bioxyde se forme simultanément avec le trichlorure par action de l'oxytrichlorure sur le magnésium⁽⁸¹⁾; il se présente alors en cristaux octaédriques. On l'obtient encore en chauffant un niobate et un excès de carbonate alcalins dans un creuset de charbon brasqué à la poudre de rutilé pour éviter l'azote. Il se trouve alors sous forme de cubes noirs disséminés dans la masse saline⁽⁸¹⁾.

Propriétés. — Le produit obtenu est une poudre noire, conduisant bien l'électricité, $D = 6,5$. Chauffé, il s'oxyde à l'air avec incandescence et fixe 20 à 22 pour 100 d'oxygène, ce qui est conforme à la théorie pour former l'acide niobique. Dans un courant de chlore, il fixe simplement cet élément en donnant l'oxytrichlorure. L'acide chlorhydrique le dissout, avec dégagement d'hydrogène et formation d'oxytrichlorure

et Troost. C. R. 56-891-1863. — (141) HERMANN, J. prakt. Chem. 44-586-1871. — (142) DELA-

dissous, l'acide fluorhydrique le dissout également. L'acide azotique est sans action. L'acide sulfurique donne une liqueur brune. Les alcalis l'attaquent et donnent des niobates alcalins.

Oxydes bruns et bleus de niobium. — Signalés d'abord par Wöhler⁽⁹⁷⁾, ces oxydes existent dissous dans les solutions obtenues par action du zinc sur l'acide niobique. L'hydrate niobique est très peu soluble dans l'acide chlorhydrique, mais si l'on sépare la liqueur acide et qu'on reprenne ensuite l'hydrate par l'eau pure, il se dissout alors avec facilité et le zinc colore la liqueur en bleu, cette coloration pâlit peu à peu, devient verdâtre et il se fait des flocons bleus. Si l'on opère avec une dissolution de fluoxyniobate de potassium dans l'acide chlorhydrique et qu'on titre au permanganate après que tout le zinc est dissous, on calcule que l'acide niobique a perdu un tiers de son oxygène. L'oxyde ($Nb^3O^5 = Nb^2O^4.NbO$) exigerait une perte exactement d'un tiers. Dans le cas précédent, ou lorsqu'on neutralise la solution par l'ammoniaque, on obtient des flocons bruns qui semblent être l'hydrate formant les liqueurs bleues. Les deux corps donnent le même acide niobique par oxydation.

Trioxyde de niobium Nb^3O^5 . — La réduction très énergique de l'anhydride niobique par la poudre de magnésium permettrait d'obtenir le trioxyde de niobium. Ce corps est insoluble dans les acides, mais se dissout dans l'acide fluorhydrique⁽¹¹⁵⁾.

Tétraoxyde de niobium Nb^2O^4 ⁽⁹⁷⁾. — Par calcination dans l'hydrogène⁽¹¹⁴⁾ l'acide niobique perd 5,96 pour 100 de son poids et se transforme en une poudre dense, noire et à reflets bleuâtres. Cette poudre inoxydable à la température ordinaire brûle au rouge sombre en donnant de l'acide niobique⁽¹¹²⁾. Les acides ne l'attaquent pas, l'iode paraît sans action à 200°.

PENTOXYDE DE NIOBIUM $Nb^2O^5 = 268$ (Nb : 70.15 O : 29.85).

Anhydride ou acide niobique, hyponiobique (Rose), *niobeux* (Herzmann).

Préparation. — **Extraction de l'acide niobique des minéraux.** — L'acide niobique s'extrait des minéraux niobifères, particulièrement des columbités à faible densité. Dans tous les cas, il est nécessaire de le séparer de l'acide tantalique qui l'accompagne en plus ou moins grande proportion et on se base toujours pour cette opération sur la méthode de Marignac.

TRAITEMENT DE LA NIOBITE AU FOUR ÉLECTRIQUE. — Moissan⁽⁸⁸⁾ a indiqué ce procédé élégant qui permet d'obtenir rapidement le mélange d'acide niobique et tantalique propre à la séparation de Marignac. Le minéral, réduit en poudre, est additionné de charbon de sucre, puis aggloméré par pression et chauffé 7 à 8 minutes au four électrique avec un courant de

FONTAINE. N. Ar. Ph. Nat. 27-172-1866. — ⁽¹¹²⁾ SMITH et MAAS, Z. anorg. Chem. 7-97-1894. — ⁽¹¹⁴⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 112-475-549-1861. — ⁽¹¹⁵⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem.

1000 ampères et 50 volts. La totalité du manganèse, la plus grande partie du fer et de la silice se volatilisent. Il reste dans le creuset une fonte grise, de couleur claire, à cassure cristalline, contenant tout le niobium et le tantale combinés au carbone sans graphite libre. Chaque opération en fournit 5 à 600 grammes. Cette fonte, réduite en poudre grossière, est attaquée par une solution d'acide fluorhydrique additionnée d'une petite quantité d'acide azotique. Après filtration, la petite quantité de fer qui reste est séparée par un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et on ajoute du fluorhydrate de potassium pour former les fluosels doubles de Marignac. Lorsque la chauffe a été bien conduite, la dissolution est incolore ; s'il restait du manganèse, elle serait brune par suite de l'action de l'acide fluorhydrique sur le carbure de manganèse.

ATTAQUE DES MINÉRAUX PAR LE BISULFATE DE POTASSIUM. — Le minéral porphyrisé est attaqué par trois fois son poids de bisulfate dans une marmitte de fonte, la matière fondue est coulée en plaquettes minces qui sont ensuite épuisées à l'eau bouillante aiguisée d'acide chlorhydrique. Les acides niobique et tantalique lavés à fond sont faciles à séparer d'une petite quantité de minéral non attaqué beaucoup plus dense, on les purifie de l'étain et du tungstène par digestion avec le sulfhydrate d'ammoniaque, ou par fusion avec du carbonate de soude et du soufre en parties égales et lavage ultérieur⁽⁴¹⁵⁻⁴¹⁶⁾. Après ce traitement, le résidu insoluble est coloré en noir par du sulfure de fer qu'on enlève par l'eau chlorhydrique, ou par l'acide sulfureux. On obtient ainsi un mélange d'acide niobique et tantalique hydratés solubles dans l'acide fluorhydrique et propre à la séparation. On peut aussi, d'après Rammelsberg⁽⁴¹⁷⁾, fondre ces hydrates avec du fluorhydrate de potassium. En reprenant par l'eau, le fluotantalate reste presque complètement insoluble et la solution fournit du fluoxy-niobate par cristallisation.

ATTAQUE PAR LE FLUORHYDRATE DE FLUORURE DE POTASSIUM. — La niobite finement pulvérisée est délayée dans une solution concentrée de deux à trois parties de fluorhydrate de potassium (KF.HF). Le tout est évaporé à sec, le mélange fondu et la masse rose obtenue dissoute dans l'eau fluorhydrique. Le résidu insoluble contient du fluorure de calcium, du quartz, du fluosilicate de potasse. Par concentration le fluoxyniobate de potassium cristallise⁽⁴⁰¹⁾. Il faudrait rechercher, dans le résidu insoluble, les fluosels doubles peu solubles et l'attaque de cette matière par le bisulfate de potassium s'imposerait si la quantité de tantale était notable. L'attaque des minéraux niobifères par le fluorhydrate de potassium⁽⁴⁰²⁾ se fait beaucoup plus facilement que par le bisulfate, mais les dissolutions de fluosels obtenues sont beaucoup plus impures quoiqu'une grande partie du fer reste sous forme de fluorure de fer et de potassium peu soluble⁽⁹⁸⁾.

La samarskite peut être attaquée par l'acide fluorhydrique fumant (Smith).

Pogg. 100-146 et 418-1837. — ⁽⁴¹⁶⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. 113-79-1872. — ⁽⁴¹⁷⁾ RAM-

ATTAQUE PAR LA SOUDE CAUSTIQUE. — Les minéraux niobifères peuvent encore être attaqués avec facilité par les alcalis en fusion. La reprise par l'eau bouillante et l'acidification par l'acide sulfurique permettraient d'obtenir une attaque plus rapide que par le bisulfate de potassium.

SÉPARATION DE L'ACIDE NIOBIQUE ET DE L'ACIDE TANTALIQUE. — Toutes les méthodes d'extraction de l'acide niobique tendent à préparer soit le mélange des fluosels de potassium, soit une dissolution fluorhydrique des hydrates d'acide. Dans ce dernier cas, Marignac ajoutait 0 gr. 25 de fluorhydrate de potassium par gramme d'acide traité. Cette quantité est telle que la solution concentrée jusqu'à occuper un volume de 7 cc. par gramme d'acide donnera par refroidissement le fluotantalate de potassium. On continuera, sur la liqueur séparée, l'addition de fluorhydrate de potassium dans les mêmes conditions en recueillant les cristallisations successives. Les portions intermédiaires, contenant à la fois des cristaux aciculaires de fluotantalate et des cristaux lamellaires de fluoxyniobate, seront purifiés par des recristallisations. Il peut arriver que la solution fournisse des cristaux de plusieurs espèces, ce qui est le cas si elle est très acide (fluoniobate de potassium) ou si elle contient beaucoup de fluorure de potassium. Du reste, une cristallisation des fluosels dans l'eau pure reproduit le fluoxyniobate lamellaire normal $\text{NbOF}^3 \cdot 2\text{KF} \cdot \text{H}^2\text{O}$ qui exige de 12 à 15 fois son poids d'eau pour se dissoudre entre 17 et 21° et qui est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Le fluotantalate exige 160 parties d'eau. La séparation par fractionnement est donc très facile⁽⁵⁰⁾.

Purification de l'acide niobique. — 1° Le fluoxyniobate de potassium pur est mélangé avec de l'acide sulfurique pur. On chauffe lentement au bain de sable dans une capsule de platine vers 400° jusqu'à ce que tout l'acide fluorhydrique soit volatilisé, ce qui est très long. On reprend par une grande quantité d'eau et on fait longtemps bouillir. L'hydrate d'acide niobique, retenant une petite quantité d'acide sulfurique combiné, se sépare en flocons blancs légers ou en poudre grossière si la température a été assez élevée pour atteindre la fusion du bisulfate. Des lavages très prolongés n'enlèvent pas l'acide sulfurique complètement, l'addition d'une faible quantité d'ammoniaque favorise beaucoup l'élimination; mais, lorsqu'il n'y a plus de résidu fixe dans l'eau de lavage, le précipité est séparé, desséché et calciné avec un dixième de son poids de carbonate d'ammoniaque pur qui élimine l'acide sulfurique combiné.

Par cette méthode l'anhydride niobique obtenu contient encore des traces d'alcalis. Pour préparer un acide complètement pur il faut le transformer en fluosel d'ammoniaque qu'on décompose par l'acide sulfurique.

2° La précipitation par l'eau du chlorure de niobium donne un hydrate pur qu'il est inutile de calciner, mais pour obtenir tout l'acide niobique, faut sursaturer le liquide par l'ammoniaque, car l'acide chlorhydrique en dissout des quantités importantes.

MELSBERG, J. *prakt. Chem.* **107-345-1869**. — ⁽¹¹⁸⁾ EDELHOFEN. *Ann. Ch. Ph.* (3) **33-34-1851**. —

Formation. — On obtiendrait l'acide niobique par calcination oxydante des oxydes inférieurs des sulfures, du carbure, de la fonte, et de l'azoture de niobium; par la décomposition par l'acide sulfurique des niobates métalliques.

Propriétés physiques. — L'anhydride est une poudre blanche, sans odeur ni saveur, qui devient jaune à chaud. Préparé à basse température, il présente une vive incandescence que ne donne pas l'anhydride obtenu par fusion avec les bisulfates. Calciné fortement, il devient cristallin. Ebelmen ⁽¹¹⁸⁾ a fait cristalliser le mélange d'acide niobique et tantalique (Columbite de Bodenmais) en les dissolvant dans l'acide borique et évaporant le dissolvant à haute température. Nordenskjöld ⁽¹¹⁹⁾ a préparé des prismes rhombiques bi-axes par cristallisation dans le borax. Deville l'a obtenu cristallisé pur en chauffant l'acide anhydre (provenant de la décomposition de l'oxytrichlorure par l'eau) dans un courant d'acide chlorhydrique au rouge vif. Une partie cristallisait dans la nacelle, une autre était transportée par volatilisation apparente et formait un anneau en avant de la nacelle. Les cristaux étaient des prismes déliés, transparents et doués d'un vif éclat.

Dans le sel de phosphore la cristallisation n'a pas été obtenue ^(120, 121, 122).

La densité de l'acide niobique pur obtenu par fusion avec les bisulfates oscille entre 4,37 et 4,47. L'acide, obtenu par calcination prolongée du fluoxyniobate d'ammoniaque, a une densité comprise entre 4,51 et 4,55. Ces nombres sont très inférieurs à ceux observés par Rose (5,2 et 5,6) qui portaient sur un acide tantalifère ⁽³⁰⁾. La chaleur spécifique de l'acide niobique a été déterminée ainsi que sa chaleur moléculaire; entre 0 et 210° la chaleur spécifique ⁽¹²³⁾ est 0,1184; entre 0 et 301°, 0,1243; entre 0 et 440°, 0,1349; la chaleur moléculaire est ainsi de 31,7; 53,7; 56,4.

Propriétés chimiques. — L'anhydride fortement calciné est insoluble dans les acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique. Il se dissout lentement dans les bisulfates alcalins en donnant une liqueur limpide qui cristallise par refroidissement brusque et devient opaque, ou qui présente l'aspect d'une masse vitreuse transparente par refroidissement lent. L'eau froide dissout complètement la masse, mais l'acide hydraté se précipite déjà par le repos, et totalement à l'ébullition. L'anhydride non calciné est soluble dans l'acide sulfurique concentré et chaud. On peut étendre d'eau sans que l'acide hydraté précipite immédiatement, mais il devient progressivement insoluble par le repos (Rose) ⁽¹¹⁴⁾.

L'acide niobique anhydre est réduit dans l'hydrogène à l'état de tétroxyde. Le chlore, le brome, l'iode sont sans aucune action; mais, en présence de charbon, le chlore et le brome permettent d'obtenir les chlorures

⁽¹¹⁹⁾ NORDENSKJÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. 114-642-1861; An. Ph. Chem. Pogg. 110-442-1860.

— ⁽¹²⁰⁾ KNOP. An. Chem. Pharm. Lieb. 159-56-1871. — ⁽¹²¹⁾ KNOP. Z. Kryst. 12-612-1887. —

⁽¹²²⁾ MALLARD. C. R. 105-1260-1887. — ⁽¹²³⁾ KRÜSS et NILSON. Ber. chem. Gesell. 20-1691-1887.

et bromures. Le carbone réduit l'acide niobique au four électrique (Moissan). L'hydrogène, la vapeur de sulfure de carbone donnent naissance à un oxysulfure au rouge vif (Rose) ⁽¹²⁴⁾. Le gaz sulfureux et l'oxygène sont condensés par l'anhydride niobique agissant comme une masse de contact. Le gaz ammoniac donne un azoture à température très élevée. Les lessives alcalines n'attaquent pas l'anhydride calciné, mais donnent des niobates alcalins avec l'acide hydraté. Les carbonates alcalins sont décomposés par fusion avec l'anhydride niobique; la potasse fondue attaque sans difficulté l'anhydride calciné. Les mélanges oxydants sont sans action. Le chlorhydrate d'ammoniaque volatilise une petite quantité de niobium quand on calcine l'acide en sa présence (Rose) ⁽¹¹⁴⁾. Les vapeurs de tétrachlorure de carbone donnent du chlorure de niobium à 220° ⁽¹²⁵⁾.

Hydrates d'acide niobique. — L'anhydride niobique paraît donner divers hydrates. Par action de l'eau sur le chlorure ⁽⁶⁾, sur l'oxytrichlorure, il se fait un hydrate amorphe avec dégagement de chaleur. Il est volumineux et difficile à laver; au contraire, il est obtenu cristallin si on laisse agir sur ces corps l'humidité de l'air ⁽¹¹⁴⁾. Santesson a pu obtenir, en neutralisant par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique formé dans cette réaction, un hydrate $3\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹²⁶⁾. La précipitation d'une solution bouillante de niobate de soude par l'acide sulfurique étendu lui a donné l'hydrate $3\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ (probablement contenant soude et acide sulfurique). L'hydrate obtenu au moyen des bisulfates contient toujours beaucoup d'acide sulfurique et doit être envisagé comme un sulfate d'acide niobique. Il est dense et passe à travers les filtres quand il est presque lavé. A 300°, les hydrates perdent leur eau de composition ⁽¹²⁷⁾. Nous avons signalé l'action remarquable de l'acide chlorhydrique sur cet oxyde de niobium. La dissolution obtenue dans l'eau est une dissolution colloïdale non dialysable et précipitable par les acides ou les sels neutres ^(97, 30). L'action du zinc sur ces solutions chlorhydriques d'acide niobique a déjà été mentionnée. L'étain agit de la même façon, mais la coloration est plus capricieuse. Une trace de tungstène ou d'urane semblerait favoriser la réduction ⁽¹⁸²⁾ qui doit d'ailleurs se présenter avec tous les métaux réducteurs. L'acide niobique semble susceptible de donner facilement des acides complexes avec les acides oxygénés, mais ces corps ont été très peu étudiés (oxaloniobates) ⁽¹²⁸⁾. La formation de ces acides complexes serait une analogie de plus avec le vanadium.

Combinaisons de l'acide niobique avec les bases. Niobates. — Ces sels sont les hyponiobates de Rose. Ils sont très imparfaitement connus, les niobates alcalins basiques sont seuls solubles et cristallisables. Les niobates sont ordinairement obtenus par double décomposition entre un niobate alcalin et un sel métallique. Ce sont des précipités gélatineux dont la composition varie avec le lavage. Les niobates alcalins

— ⁽¹²⁴⁾ H. ROSE. *An. Ph. Chem. Pogg.* **112**-312-1861. — ⁽¹²⁵⁾ DEMARGAY. *C. R.* **104**-114-1877. — ⁽¹²⁶⁾ SANTESSON. *B. Soc. Ch.* (2)-**24**-52-1875. — ⁽¹²⁷⁾ ROSE. *An. Ph. Chem. Pogg.*

eux-mêmes se décomposent en alcali et niobates acides par dissolution dans l'eau pure. Par voie sèche, l'anhydride niobique ou un niobate alcalin, chauffé avec un chlorure ou un fluorure métallique, donne des niobates cristallisés. Ce sont des véritables synthèses de minéraux ⁽¹²⁹⁾ qu'on peut diviser en 4 groupes de sels : Nb^3O^5, MO ; $2MO$; $3MO$; ou $4MO$.

Les niobates, comme les phosphates, les vanadates, peuvent être rapportés à des polyacides résultant de la déshydratation d'hydrates normaux. On peut citer comme exemple les diniobates tétrabasiques $Nb^3O^3(OH)^4$, les tétraniobates dibasiques $Nb^4O^9(OH)^2$, les tétraniobates hexabasiques $Nb^4O^7(OH)^6$, enfin les hexaniobates octobasiques $Nb^6O^{11}(OH)^8$.

Les niobates alcalins s'obtiennent, en général, par fusion de l'anhydride avec un excès d'alcali ou de carbonate alcalin. On voit dans ce cas que la perte en acide carbonique correspond à un niobate tribasique $Nb^3O^5 5Na^2O$. Les sels de potassium sont les mieux connus ⁽³⁰⁾, les sels de soude décrits ne sont souvent que des mélanges.

PROPRIÉTÉS DES NIOBATES. — L'acide carbonique précipite la solution des niobates alcalins, le composé obtenu se redissout dans l'eau pure dans le cas du potassium, avec le sodium il est insoluble. Les sels neutres, tels que le chlorure de potassium, le sulfate d'ammoniaque, précipitent également un corps en partie soluble dans l'eau. Les sels de potassium sont moins actifs que les sels de sodium. Les acides donnent généralement des précipités dans les solutions de niobate alcalin. L'acide phosphorique en fournit avec les solutions concentrées; il en est de même pour l'acide acétique et l'acide cyanhydrique. Les acides arsénieux, arsenique, oxalique, tartrique, citrique, malique, ne donnent pas de précipité. Le ferrocyanure de potassium en présence d'acide chlorhydrique donne un précipité brun foncé; l'acide gallique, les tanins, un précipité rouge orangé dans les solutions chlorhydriques (différence avec les tantalates). Les solutions chlorhydriques se colorent par le zinc et il semble que l'acide chlorhydrique soit nécessaire pour obtenir le bleuissement.

Acide perniobique NbO^4H, nH^2O . — L'acide sulfurique très étendu décompose le perniobate de potassium. Par dialyse on peut éliminer le sulfate de potasse et l'acide employé en excès. La solution d'acide perniobique obtenue précipite en flocons gélatineux jaunes et amorphes quand on chauffe au bain-marie. Séché dans le vide et à froid, l'acide sulfurique ne le décompose pas à la température ordinaire, mais si l'on chauffe, il se fait de l'oxygène ozonisé et de l'acide niobique ⁽¹³⁰⁾.

Oxyfluorure de niobium. — Ce corps a été obtenu cristallisé en maintenant en fusion, au rouge vif, dans un courant de gaz chlorhydrique de l'acide niobique dissous dans un grand excès de fluorure de calcium. On obtient des cristaux bi-axes disposés en trémies analogues aux fluorures de zirconium de Deville ⁽¹³¹⁾.

113-105-1861. — ⁽¹²⁹⁾ Russ. Z. anorg. Chem. 31-42-1902. — ⁽¹³⁰⁾ Joly, C. R. 81-267-1875.

Chlorhydrate de tétr oxyde de niobium. — Le tétr oxyde de niobium chauffé dans un courant d'acide chlorhydrique sec fournit un sublimé blanc peu volatil $Nb^2O^4 \cdot 11Cl \cdot 3H^2O$ ⁽¹¹⁵⁾.

OXYTRICHLORURE DE NIOBIUM $Nb OCl^3 = 216,35$ (Nb: 43,44; O: 7,30; Cl: 49,15)

(*Chlorure hyponiobique de Rose.*)

Deville et Troost ont confirmé par synthèse le résultat de Blomstrand qui, le premier, constata la présence de l'oxygène dans ce corps ⁽⁷⁹⁾.

Préparation. — 1° L'oxytrichlorure s'obtient en même temps que le pentachlorure quand on chauffe, dans un courant de chlore sec, un mélange calciné d'acide niobique et de charbon. La séparation s'effectue facilement par différence de volatilité dans l'hydrogène ⁽⁸¹⁾.

2° En chauffant au rouge de l'anhydride niobique dans un tube traversé par des vapeurs de pentachlorure de niobium, Deville et Troost ont réalisé la synthèse de l'oxytrichlorure ⁽¹⁰⁹⁾.

Ce corps se forme encore quand on traite le bioxyde de niobium par le chlore sec ⁽⁸¹⁾.

Propriétés. — L'oxytrichlorure est une masse blanche soyeuse, à cristallisation rayonnée, volumineuse et qui se volatilise sans fondre vers 400°.

$D.V_{440} = 7,87$; $D.V_{860} = 7,89$. La vapeur incolore se dissocie à une température élevée dans un courant de gaz carbonique ou d'hydrogène et donne du pentachlorure volatil et de l'acide niobique ⁽¹³²⁾.

L'humidité de l'air décompose l'oxytrichlorure en donnant, d'après Hermann, un autre oxychlorure ⁽¹¹¹⁾ et finalement de l'acide niobique cristallin. L'eau réagit avec élévation de température, l'hydrate niobique formé se dissout en partie. L'acide chlorhydrique concentré ne dissout pas ce composé, mais l'acide sulfurique donne une liqueur trouble qui s'éclaircit à chaud et précipite par addition d'eau. L'oxyde de carbone, l'hydrogène sulfuré, le gaz sulfureux sont sans action à froid, mais, par faible élévation de température, l'hydrogène sulfuré donne de l'oxysulfure de niobium. L'alcool dissout complètement l'oxytrichlorure et l'eau ne précipite plus l'éther niobique formé ⁽¹³³⁾. Les alcalis le dissolvent à froid.

Oxybromure de niobium. — L'acide niobique est calciné avec 2 parties de charbon dans un courant de gaz carbonique, puis on fait agir des vapeurs de brome sec. Le composé est un corps cristallin, jaune, volatil dans la vapeur de brome, mais se décomposant quand on le chauffe dans un courant de gaz carbonique. Il est très volumineux et l'eau le transforme en acide bromhydrique et en hydrate niobique qui semble être dissous plus facilement que par l'acide chlorhydrique.

Combinaisons du niobium et du soufre. — On ne peut pas obtenir de composés du niobium et du soufre par la voie humide et, par voie sèche, on n'a guère mieux réussi. Divers résultats sont déduits d'essais

— ⁽¹³⁰⁾ MÉLIKOFF et PISSARJEWSKI, Z. anorg. Chem. 20-341-1890. — ⁽¹³¹⁾ JOLY, Annales scientifiques de l'École normale 6-185-1876. — ⁽¹³²⁾ BLOMSTRAND, Acta Univers. Lund. 1864. —

effectués avec des mélanges indéterminés d'acide niobique et tantalique.

Il est à peu près certain cependant que les corps obtenus sont des oxysulfures de niobium et de tantale.

Oxysulfure de niobium. — 1° L'anhydride niobique pur, obtenu par décomposition de l'oxytrichlorure, est chauffé au blanc dans un courant d'acide carbonique entraînant des vapeurs de sulfure de carbone. Il y a réduction. On obtient une poudre grise, métallique sous le brunissoir, régénérant l'acide niobique par calcination. Analysée, elle se rapproche de la formule $Nb^2O^5S^2$.

2° L'hydrogène sulfuré réagit sur l'oxytrichlorure de niobium. Il se fait de l'oxysulfure volumineux. Sur l'acide niobique, ou le niobate acide de soude, l'action est très incomplète.

Le produit est bon conducteur de l'électricité, il perd un tiers de soufre quand on le chauffe dans l'hydrogène. Delafontaine lui assignait la formule $Nb^2O^5S^2$ peu en rapport avec la quantité d'oxysulfure obtenu avec un poids déterminé d'acide niobique (110 pour 100).

Combinaison du niobium avec l'azote. — A haute température, l'acide niobique se transforme partiellement en azoture dans un courant de gaz ammoniac sec. De même, la fonte de niobium, réduite en poudre et chauffée dans un courant d'azote à 1200°, se recouvre d'une couche jaune plus ou moins profonde d'un azoture de niobium (Moissan). Dans le premier cas, l'azoture est noir foncé, mais la réduction n'est que superficielle par suite de l'agglomération de l'oxyde. Rose n'a observé qu'une perte de 5,2 pour 100. Sainte-Claire Deville obtint 18,4 pour 100 alors que la transformation de Nb^2O^5 en $NbAz$ exige une perte de 19,4 pour 100.

L'oxytrichlorure permet également d'obtenir l'azoture quand on le chauffe dans un courant d'ammoniaque. Il réagit plus rapidement que les chlorures de niobium et de tantale. L'azoture est alors une poudre fine, passant à travers les filtres si on le lave à l'eau pure. Il n'est pas attaqué par l'eau régale ou l'acide nitrique, mais se dissout à froid dans l'acide fluorhydrique et dégage de l'ammoniac par fusion avec un alcali.

L'azoture de niobium est susceptible de se combiner au carbure du même métal et de former des carboazotures étudiés par Joly⁽¹³⁵⁾.

Le niobate de potassium, traité par une solution fortement ammoniacale de chlorhydrate d'hydroxylamine, donne une combinaison pulvérulente, blanche, à peine soluble dans l'eau $NbO^5Az^4H^{10}$ ⁽¹³⁶⁾.

Combinaison du niobium avec le phosphore. — Blomstrand a signalé la précipitation de la solution de phosphate de soude par la solution d'oxytrichlorure de niobium⁽¹³⁷⁾.

MAURICE MONIOTTE.

⁽¹³⁵⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 108-273-1859. — ⁽¹³⁶⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 111-426-1860. — ⁽¹³⁷⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R. 66-185-1868.

TANTALE $Ta=185$ (*)

État naturel. — L'état naturel du tantale est intimement lié à l'état naturel du niobium. Ils proviennent tous les deux d'un nombre restreint de minéraux contenant souvent des terres rares en différentes proportions et quelquefois du germanium ⁽¹³⁷⁾. Les minéraux ne contenant que de l'acide tantalique sans niobium sont moins nombreux encore que les minéraux niobifères sans tantale. On peut citer les *mélanocérites* de Barkewig (Norvège), la *tantalite à poussière cannelle* de Berzélius ou *skogbölite* ⁽¹³⁸⁾ et, parmi les espèces où l'acide tantalique prédomine, les *tantalites* de Finlande ⁽¹³⁹⁾, de Suède ⁽¹⁴⁰⁾, l'*ytrotantalite* d'Ytterby ⁽¹⁴⁰⁾, la *tapiolite* de Tammela ⁽¹⁴¹⁾ (Suède), l'*ixiolite* de Skoghöle ⁽¹⁴²⁾, le *pyrochlore (microlite)* de Virginie. Nous avons résumé dans un tableau diverses analyses de minéraux tantalifères (p. 144).

Les *tantalites* sont absolument *comparables* aux niobites. Leur composition est voisine de 86 pour 100 Ta^2O^5 et 14 pour 100 FeO, mais le tantale est remplacé souvent par du niobium et le fer par du manganèse. La densité varie de 6,5 à 7,2 et elles se trouvent également dans les granits comme des accidents minéralogiques à Skoghöle ⁽¹³⁸⁾, Tammela ⁽¹⁴¹⁾, Kimito ⁽¹³⁹⁾ (Finlande) ⁽¹⁴³⁾. Des *tantalites*, contenant de petites quantités de tungstène et d'étain, ont été trouvés à Finbo et Broddo (Suède), à Haddam et Middletown (Connecticut) ⁽⁸⁾, à Greenbush (Australie), à Chanteloube (France) ⁽²⁹⁾ et dans les blaks hills du Dakota ^(144, 21).

Historique ⁽⁷⁷⁾ (voir *niobium*). — Ekeberg ⁽⁴¹⁾ a trouvé la tantalite dans les mines de Kimito et d'Ytterby. Il indiqua les propriétés des sels et fit remarquer que les dissolutions alcalines sont précipitées par les acides sans qu'un excès redissolve le précipité. C'est pour cette raison qu'il l'a dénommé *tantale*. Gehlen analysa la tantalite de Bodenmais (Bavière) et Vogel ⁽¹⁴⁵⁾ confirma les analyses de ce savant. Berzélius étudia ensuite très complètement le nouvel élément et ses minerais suédois dans lesquels il décéla l'acide tungstique et l'acide stannique. En 1829, Shepard ⁽¹⁴⁶⁾ examine de nouveaux minéraux de Massachusetts, mais

⁽¹³⁸⁾ HOFFMANN et KOHLSCUTTER. Z. anorg. Chem. 16-475-1898. — ⁽¹³⁷⁾ KRÜSS. Chem. Zeit. 17-740-1887. — ⁽¹³⁹⁾ NORDENSKJÖLD. Beskr. Finl. Min. 50-1855. — ⁽¹⁴⁰⁾ RAMMELBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 144-65-1871. — ⁽¹⁴¹⁾ RAMMELBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 150-200-1875. — ⁽¹⁴²⁾ NORDENSKJÖLD. Acta Soc. Fenn. 1-119-1852. — ⁽¹⁴³⁾ NORDENSKJÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. 101-652-1857. — ⁽¹⁴⁴⁾ HOLMBERG. Verh. der Kais. Gesell. für Mineralog. de Saint-Petersbourg 155-1852. — ⁽¹⁴⁵⁾ SCHÜFFER. Am. J. Sc. (5)-28-450-1884. — ⁽¹⁴⁶⁾ VOGEL. J. Chem. Ph. Schweig. 6-256-1835 et 21-60-1812. — ⁽¹⁴⁷⁾ SHEPARD. Am. J. sc. 16-220-1829. — ⁽¹⁴⁷⁾ THOMSON. J. prakt. Chem.

(*) Les bibliographies du niobium et du tantale forment une série ininterrompue.

Minéraux du Tantale.

NOY DU MINÉRAL	DENSITÉ	Ta ² O ⁵ %	Nb ² O ⁵ %	Tu O ³ %	Sn O ² %	FeO %	MnO %	AUTRES SUBSTANCES
Mélanocécrite de Barkewik ⁽¹⁾ (Norvège).	»	5,65	»	»	»	2,09	1,22	Terres cétriques 41,57; yttriques 10,85; CaO 8,62; fluor 5,78; GlO 3,19; eau 3,00, etc.
Tantalite ⁽²⁾ (Tammela).	7,584	76,74	7,54	»	0,70	15,90	1,42	CuO 0,14; CaO 0,15.
Skoghölite ⁽³⁾	7,85	84,44	»	»	1,26	15,41	0,96	
Tantalite de Kimito ⁽⁴⁾ (Suède).	7,277	70,55	13,14	»	0,82	14,50	1,20	
Tantalite de Broddö ⁽⁵⁾ (Suède).	6,511	49,64	29,27	»	2,48	13,77	2,88	
Autre tantalite de Broddö ⁽⁵⁾	7,05	63,60	10,88	»	6,10	8,95	6,61	
Tantalite de Grizhy Bear Guch ⁽¹⁴⁾	8,20	78,20	5,57	»	0,32	12,67	1,55	MgO : 0,54.
Tantalite de Yancey (Caroline).	6,88	59,92	25,62	»	»	12,86	3,06	UO 4,72; yttria 18,59; cétriques 2,57; CaO 6,12.
Ytrotantalite ⁽⁶⁾	5,425	49,56	13,15	2,52	1,19	4,06	»	
Tapiolite ⁽⁷⁾	7,496	75,91	11,22	»	0,48	14,47	0,81	
Ixiolite de Skogböle ⁽⁸⁾	7,272	69,97	12,26	»	2,94	9,19	5,97	
Pergusonite de Korarfret Gambe ⁽⁹⁾	4,506	15,52	46,78	»	»	1,65	»	UO 1,68; CeO 0,51; yttria 52,87.
Tantalite de Finlande ⁽¹⁰⁾	6,211	25,97	49,56	0,96	2,17	9,86	11,98	TiO ² 0,77; GeO ² 0,02.
Niobite de la Caroline du Nord ⁽¹¹⁾	7,514	68,15	11,15	4,29	1,65	15,32	2,61	GeO ² 0,03
Iijelmite de Suède ⁽¹²⁾	»	54,92	16,35	0,28	4,60	5,80	5,68	UO ² 4,51; yttria 1,81; cérium 0,48; CaO 4,03; MgO 0,43.
Samaraskite de l'Oural ⁽¹³⁾	5,90	11,18	32,02	1,41	0,79	15,28	0,69	Terres cétriques 2,18; yttriques 21,20; UO ² 11,23; ThO ² 1,75, etc.
Cassitérite de Finbo (Suède) (Analyse de Berzélin).	»	12,12	non séparé	»	85,65	1,96	1,10	CaO : 1,40.

(1) Analyses de Clève et Brøgger. — (2) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 444-65. — (3) NORDENSKJÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. 401-629-1857. — (4) RAMMELSBERG. Sitz. prot. Akad. 164-1871. — (5) RAMMELSBERG. (2). — (6) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 150-200. — (7) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 444-80. — (8 et 9) RAMMELSBERG. (4). — (10, 11 et 12) CHRISTSCHOFF. Russ. Min. Gesell. 31-412-1894. — (13) RAMMELSBERG. Ber. Chem. Gesell. 926-1870. — (14) MARIGNAC. Bibl. Genève 25-26-1886. — (15) HEADEN. Am. J. Sc. 44-98-1891. — (16) ROSE. An. Ch. Ph. (5)-43-350-1845. — (17) COMSTOCK. Am. J. Sc. 19-152-1880.

malgré de nombreux travaux sur les tantalites⁽¹⁴⁷⁾ il faut arriver à H. Rose⁽⁷⁷⁾ pour trouver une distinction nette entre le niobium et le tantale. Les remarquables travaux de Marignac⁽³⁰⁾ fixèrent définitivement la question.

Préparation. — L'acide tantalique, mélangé de charbon de sucre dans les proportions $Ta^2O^5 + 5C$, est réductible au four électrique dans les mêmes conditions que l'acide niobique. Pour obtenir une fonte ne renfermant que peu de carbone, il est utile d'augmenter de 1/10 la proportion d'acide tantalique. Il est aussi nécessaire de chauffer plus fortement, environ 10 minutes, pour obtenir la fusion du tantale; dans une chauffe insuffisante, les agglomérés d'acide et de charbon conservent leur forme et présentent à la loupe l'aspect d'une masse métallique cavernueuse recouverte d'une petite couche jaune ou orangée (Moissan)⁽¹⁴⁸⁾.

Nous rappellerons que Berzélius⁽¹⁴⁹⁾, en chauffant l'acide tantalique dans un creuset de charbon, n'obtint que l'oxyde TaO^2 dont l'aspect métallique le trompa. Plus tard⁽¹⁵⁰⁾, en réduisant le fluotantalate de potassium par le potassium, il obtint, après lavage, une poudre noire de densité 10,08. Rose⁽¹⁵¹⁾ répéta cet essai avec le fluotantalate de sodium et le sodium. Le produit soigneusement lavé ne contenait que 58,3 pour 100 de tantale, le reste était un fluosel acide de soude dont on peut éviter la formation en couvrant le mélange avec une couche de chlorure de potassium fondu. Marignac^(91, 152) pense que le tantale obtenu ainsi contient de l'hydrogène. Pennington⁽⁹⁸⁾ reprit également ces essais, et la réduction dégagait suffisamment de chaleur pour fondre le cylindre de fer dans lequel il opérait. La réduction du chlorure de tantale par le sodium⁽¹⁵¹⁾ occasionnait beaucoup de pertes par volatilisation et le métal était aussi souillé de tantalate acide de soude. L'action de l'ammoniaque sur le chlorure de tantale ne peut donner que l'azoture^(77, 153). Le tantalate de sodium, calciné dans un courant de vapeur de phosphore⁽¹⁵⁴⁾, est très partiellement réduit et le produit obtenu ne contient pas plus de 6 pour 100 de tantale métallique. Children⁽¹⁵⁴⁾, par action de l'arc électrique sur l'acide tantalique, obtint des grains durs et cassants d'apparence métallique.

ALLIAGE DE TANTALE. — Par la réduction du fluotantalate de potassium par l'aluminium⁽¹⁵⁵⁾, le magnésium ou le zinc⁽¹¹⁵⁾, on a obtenu des alliages dont celui d'aluminium, étudié par Marignac, offre une composition définie $TaAl^2$. L'acide tantalique est réduit également par la poudre d'aluminium à basse température dans un tube de Bohême⁽¹¹⁵⁾. Les alliages de fer et de magnésium, obtenus par la même réaction, ne semblent pas offrir de corps défini⁽¹⁴⁹⁾.

13-217-1858. — (148) MOISSAN. C. R. 134-212-1902. — (149) BERZÉLIUS, EGGERTZ et GAHN. An. Ch. Ph. (2)-3-140-1816; BERZÉLIUS, GAHN et EGGERTZ. J. Chem. Ph. Schweig. 16-437-1816. — (150) BERZÉLIUS. Afhandl i Fys. Kem och Min. 4-148-252-262-1824; An. Ch. Ph. 2-29-303-1825; K. Vet. Akad. Handl. 2-1824. — (151) ROSE. Sitz. prüss. Akad. 385-1856; An. Ph. Chem. Pogg. 99-65-1856. — (152) MARIIGNAC. Arch. Sc. ph. nat. 31-89-1868; J. prakt. Chem. 104-426-1868. — (153) ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 69-115-1846. — (154) CHILDREN. J.

Propriétés ⁽¹⁴⁸⁾. — La fonte, obtenue par le procédé de Moissan et dont certains échantillons ne renferment que 0,5 pour 100 de carbone raye le verre et le cristal de roche avec facilité; elle est infusible au chalumeau oxyhydrique. Sa densité est de 12,79 tandis que la densité du tantale de Berzélius était de 10,08, celle du tantale de Rose de 10,78. Le fluor l'attaque avec incandescence à la température ordinaire, le chlore vers 150° et, à 250°, il y a incandescence. Le brome peut être distillé sur la poudre de tantale sans produire de réaction, mais au rouge sombre il se fait un sublimé jaune et l'attaque est complète à plus haute température. L'iode ne réagit pas à 600°. A cette même température, le tantale prend feu dans l'oxygène sec, mais à 700° le soufre, le sélénium, le tellure n'ont pas d'action. L'azote à 1200° ne le transforme pas en azoture, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine sont également sans action (Moissan).

Les métaux ne dissolvent pas le tantale; au four électrique la fonte de tantale, chauffée avec du fer, donne un alliage ne présentant aucune homogénéité. L'acide chlorhydrique gazeux attaque le tantale en produisant un sublimé blanc jaunissant par élévation de température. La vapeur d'eau et l'hydrogène sulfuré ne réagissent pas à 600°. Le gaz ammoniac est décomposé au rouge sombre en azote et hydrogène; la couleur de la poudre de tantale fonce légèrement sans variation de poids. La fonte de tantale est un réducteur énergique du gaz sulfureux à 500°, les oxydes azotés et azotique réagissent avec incandescence, l'anhydride phosphorique est réduit au-dessous du rouge en dégageant des vapeurs de phosphore sans incandescence. L'anhydride iodique, l'acide arsénique, les composés riches en oxygène comme les bioxydes de plomb ou de manganèse sont facilement réductibles. La potasse en fusion est attaquée par le tantale en dégageant de l'hydrogène. Le chlorate de potassium ne réagit pas même à la température de décomposition; il n'en est pas de même pour le niobium et d'une manière générale les réactions avec le tantale se font avec une énergie moindre que les réactions avec le niobium. Les acides sont sans action sur la fonte de tantale. Seul l'acide sulfurique concentré le dissout lentement à l'ébullition en prenant une coloration brune. L'eau régale est sans action, mais, de même que le silicium et le niobium, le tantale est attaqué avec facilité par le mélange d'acides nitrique et fluorhydrique (Moissan).

L'analyse de la fonte de tantale, effectuée par combustion, permet de doser l'acide tantalique et le carbone combiné ⁽¹⁴⁸⁾.

Caractères et analyse ⁽¹⁵⁵⁾. — Pour déceler le tantale dans ses combinaisons, on cherche à le séparer à l'état d'acide tantalique, ce qui se fait avec facilité par l'emploi de l'acide sulfurique ou du bisulfate de potassium. Les éléments qui peuvent alors accompagner l'acide tantalique sont : le niobium, le titane, le silicium, le zirconium, des traces de fer, d'étain, de tungstène. Il est très important d'indiquer quelques méthodes permettant de déceler le tantale dans un tel mélange. Les méthodes

- Chem. Ph. Schweig. 16-358-1816. — ⁽¹⁵⁵⁾ FEHLING. Neues Handwörterbuch der Chemie 7-181

d'analyses spectrales, les méthodes basées sur les réactions des flammes d'après Bunsen ⁽¹⁵⁶⁾ ne sont pas applicables. Par contre, les essais au tube fermé et au chalumeau donnent quelques précieuses indications. L'acide calciné ne change pas de couleur à chaud. Il se dissout en grande quantité dans la perle de sel de phosphore en donnant une masse limpide, non modifiée à la flamme réductrice. Il se dissout également dans la perle de borax et la perle devient opaque s'il y en a une très grande quantité. Sur le charbon, avec le carbonate de soude il n'y a ni réduction ni formation de perle. La recherche micro-chimique ⁽¹⁵⁷⁾ du tantale est basée sur la préparation du tantalate de soude, qui se présente au microscope comme des tables hexagonales. Ces cristaux sont détruits par l'acide chlorhydrique qui donne de l'acide tantanique caséux.

L'acide tantanique ne produit aucune coloration avec l'eau oxygénée ⁽¹⁵⁸⁾. Les réactions colorées avec les phénols et les alcaloïdes sont également très précieuses; il est nécessaire d'éliminer très soigneusement toute trace d'acide nitrique ou nitreux ⁽⁵⁹⁾.

L'acide gallo-tannique donne avec le tantale un précipité jaune soufre, une coloration avec le titane et un précipité rouge brique avec le niobium. L'acide hydrosulfureux, qui produit immédiatement un précipité blanc avec les sels de niobium, ne précipite que lentement les sels de tantale. Le ferrocyanure de potassium donne un précipité jaune à chaud, le précipité est bleu avec le niobium, blanc avec le titane ⁽¹⁶⁰⁾. Les tantalates ne sont pas réduits par le zinc en solution chlorhydrique. L'attaque des minéraux tantalifères s'effectue comme celle des minéraux niobifères. Ils semblent être cependant plus difficilement attaqués. Les séparations d'avec les éléments des autres groupes sont identiques. La séparation du gallium et du tantale a été décrite avec détails par Lecoq de Boisbaudran ⁽¹⁶¹⁾.

On peut évaluer la teneur en niobium d'un mélange d'acide niobique et tantanique en opérant volumétriquement. La titration au permanganate de la dissolution réduite par le zinc ne porte que sur l'acide niobique du mélange ⁽¹⁶²⁾.

Poids atomique. — Le poids atomique du tantale a été déterminé par Marignac qui a trouvé 182,67 comme moyenne de quatre bonnes analyses de fluo-tantalate de potassium. Les déterminations antérieures de Berzélius ⁽¹⁶³⁻¹⁶⁴⁾, de Rose ⁽¹⁶⁵⁾, de Hermann ⁽¹⁶⁶⁾, ne sont pas exactes. D'après les calculs récents de Clarke ⁽¹⁶⁷⁾, le poids atomique serait pour $H=1$ de 182,144 et pour $O=16$ de 182,56. Nous avons employé dans ce traité le nombre 185.

Le tantale pentavalent avec l'acide et les chlorures tantaniques vient se placer à la suite du niobium dans le groupe de l'azote. Son poids ato-

1899. — ⁽¹⁵⁶⁾ BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **138**-257-1866. — ⁽¹⁵⁷⁾ HAUSHOFER. Sitz. Bayer. Akad. **13**-456-1884. — ⁽¹⁵⁸⁾ WELLER. Ber. Chem. Gesell. **15**-2592-1882. — ⁽¹⁵⁹⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **97**-750-1883. — ⁽¹⁶⁰⁾ OSBORNE. Am. J. Sc. (3)-**30**-529-1885; Ber. Chem. Gesell. **18**-721-1885. — ⁽¹⁶¹⁾ MARIGNAC. N. Ar. ph. nat. **26**-89-1866. — ⁽¹⁶²⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. **40**-477-1847; **65**-82-1855; **70**-195-1857. — ⁽¹⁶³⁾ CLARKE. Ph. Mag.

mique est très élevé. Il donne par suite un acide très faible, l'acide tantalique, qui est susceptible de s'unir aux autres acides et de jouer ainsi le rôle de base. Il ne forme pas de composés analogues aux wagnérites et aux apatites⁽¹⁵⁰⁾ et la caractéristique du métal, qui est son affinité considérable pour l'oxygène⁽¹⁴⁸⁾, le rapproche beaucoup du vanadium, du silicium et du titane.

Combinaisons du tantale avec l'hydrogène. — Aucun composé de tantale et d'hydrogène n'a été préparé. Marignac n'a pas répété les expériences de Berzélius⁽¹⁵⁰⁾ et de Rose⁽¹⁵¹⁾ sur la réduction du fluotantalate de potassium par le sodium et il considère seulement comme probable que le métal obtenu renferme de l'hydrogène⁽⁹²⁾.

Combinaisons du tantale avec le fluor. — La fonte de tantale brûle à froid dans le fluor (Moissan)⁽¹⁴⁸⁾ en donnant un fluorure volatil, condensable sur une paroi froide et dont l'étude complète n'a pas été poursuivie. L'action de l'acide fluorhydrique gazeux anhydre sur la fonte de tantale n'a pas été essayée. Le tantale se dissout dans l'acide fluorhydrique hydraté ou le mélange nitrofluorhydrique; il en est de même de l'acide tantalique hydraté⁽¹⁵⁰⁻¹⁵¹⁾. Par évaporation complète de la dissolution, il se volatilise beaucoup de fluorure de tantale et il reste une masse d'acide tantalique. Berzélius, Rose, Marignac⁽¹⁶⁴⁾, en évaporant à basse température (30°) la solution fluorhydrique d'acide tantalique, ont obtenu une masse dont l'analyse n'a pas été faite et qui peut être un fluorure ou un oxyfluorure de tantale. Les propriétés de la dissolution fluorhydrique d'acide tantalique sont comparables à celles du niobium. Le fluorure de tantale semble cependant plus volatil et l'addition d'acide sulfurique dans la solution ne permet pas d'obtenir, après concentration, tout le tantale à l'état insoluble. Une notable quantité s'est volatilisée. L'ammoniaque en excès précipite totalement l'acide tantalique et permet le dosage. L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les solutions fluorhydriques d'acide tantalique. Cette solution forme, avec les fluorures alcalins, des composés doubles très intéressants, étudiés en détail par Berzélius⁽¹⁵²⁾, puis très complètement par Marignac⁽¹⁶⁴⁾, qui a fondé sur leurs propriétés la meilleure méthode connue de séparation du tantale et du niobium.

Combinaisons du tantale et du chlore. — On ne connaît qu'un composé chloré du tantale, le pentachlorure TaCl⁵. L'absence de composé oxytrichloré analogue à NbOCl³ est une différence très notable entre les deux éléments.

PENTACHLORURE DE TANTALE TaCl⁵ = 360,25 (Ta : 50,79 ; Cl. : 49,20)

Préparation. — 1° Nous avons mentionné l'action du chlore sur la fonte de tantale obtenue au four électrique (Moissan)⁽¹⁴⁸⁾. Cette préparation

(5)-12-101-1881. — (164) MARIGNAC. *Ann. Ch. Ph.* (4)-9-249-1866. — (165) H. ROSE. *Sitz. ber.*

serait actuellement la méthode à choisir pour obtenir le chlorure de tantale dans un état de pureté parfaite et avec une grande facilité. Berzélius ⁽¹⁵⁰⁾ avait étudié l'action du chlore sur le tantale et le sulfure de tantale ⁽¹⁵⁵⁾. L'absence de composé oxytrichloré et la volatilité du chlorure formé permet de penser que le corps qu'il étudia était bien TaCl⁵.

2° On peut obtenir le chlorure de tantale par le même procédé que le chlorure de niobium en soumettant, à l'action du chlore, un mélange calciné d'acide tantalique et de charbon. L'étain qui pourrait souiller l'acide distille sous forme de chlorure liquide plus volatil, le tungstène sous forme d'oxychlorure rouge qu'on peut éliminer également dans les premières portions volatilisées (Rose) ⁽¹⁶⁶⁾.

3° Demarçay ⁽¹²⁵⁾ a obtenu le chlorure de tantale par l'action de l'acide tantalique sur le tétrachlorure de carbone en vapeurs. D'après Delafontaine ⁽¹⁰⁷⁾, l'acide tantalique ne donne pas ainsi de chlorure de tantale, mais il se fait de l'oxytrichlorure de niobium volatil si l'acide contient cet élément.

4° L'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide tantalique ⁽⁶⁸⁾ permet d'obtenir le pentachlorure dans les mêmes conditions que le pentachlorure de niobium.

Propriétés. — Le pentachlorure de tantale est un corps jaune clair ⁽¹⁶⁶⁾, cristallin, sublimable dans un courant de gaz carbonique, de chlore ou de vapeurs de sulfure de carbone. Il fond à 221°,3 et bout à 241°,6 sous 755 millimètres ⁽¹⁰⁹⁾. Il commence à se sublimer en cristallisant ⁽¹⁶⁷⁾ dès 144°. L'oxygène le décompose en donnant un résidu d'acide tantalique, mais il ne se fait pas d'oxytrichlorure par son passage en vapeur sur l'acide tantalique chauffé ⁽¹⁰⁰⁾. L'acide tantalique, précipité par l'action de l'eau, est peu soluble dans l'acide chlorhydrique formé ⁽¹⁶⁸⁾. Le chlorure de tantale se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et dans l'acide sulfurique. Les solutions obtenues sont analogues aux liqueurs correspondantes du niobium; cependant, l'acide tantalique semble moins soluble. L'alcool absolu dissout le chlorure tantalique et forme un éther tantalique analogue à l'éther niobique ⁽¹⁶⁶⁾. Les chlorures alcalins ne donnent pas de sels doubles avec le pentachlorure de tantale ^(166 a). Il est possible de l'employer comme chlorurant en chimie organique ⁽¹⁶⁹⁾. Hermann admettait l'existence d'un hexachlorure de tantale correspondant à l'acide TaO⁵ qu'il pensait avoir obtenu ⁽¹⁷⁰⁾.

Combinaisons du brome et du tantale. — On préparerait le bromure de tantale par les mêmes méthodes que le chlorure ⁽¹⁶⁰⁾. Ce corps a été beaucoup moins étudié ⁽¹⁷¹⁾ et l'on ne connaît pas son point d'ébullition ni sa densité de vapeur. Moissan l'a préparé par l'action de la vapeur de brome au rouge sur la fonte de tantale.

Akad. 599-1856; An. Ph. Chem. Pogg. 99-575-1856. — ⁽¹⁶⁶⁾ H. ROSE. Sitz. preuss. Akad. 599-1856; An. Ph. Chem. Pogg. 99-575-1856. — ^(166 a) H. ROSE. Sitz. preuss. Akad. 385-1856; An. Ph. Chem. Pogg. 99-65-1856. — ⁽¹⁶⁷⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. 65-54-1855. — ⁽¹⁶⁸⁾ H. ROSE. Sitz. preuss. Akad. 16-1857; An. Ph. Chem. Pogg. 100-148-1857. — ⁽¹⁶⁹⁾ WILLGERODT. J. prakt. Chem. (2)-35-391-1887. — ⁽¹⁷⁰⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. (2)-5-66-1872. — ⁽¹⁷¹⁾ SMITH

Combinaison de l'iode et du tantale. — Aucune expérience n'a permis de supposer l'existence d'un composé d'iode et de tantale⁽¹⁶⁶⁾. Le métalloïde n'agit pas sur la fonte de tantale à 600° (Moissan)⁽¹⁶⁸⁾.

Combinaison du tantale avec l'oxygène. — On ne connaît que deux degrés d'oxydation du tantale : le tétroxyde Ta^2O^4 et le pentoxyde Ta^2O^5 . Hermann a décrit en outre un bioxyde Ta^2O^3 obtenu dans la réduction du fluotantalate de potassium par le potassium sous forme d'une poudre légère de densité 7,55 facile à séparer du métal plus dense (densité 10,08)⁽¹⁷⁰⁾.

De plus, d'après Hermann, le trioxyde Ta^2O^3 existerait dans la columbite de Bodenmais, mais rien n'est moins certain⁽¹⁷⁰⁾.

Tétroxyde de tantale Ta^2O^4 . — L'acide tantalique, chauffé au chalumeau dans un creuset de charbon, est réduit à l'état de tétroxyde⁽¹⁴⁹⁾. Cet oxyde, dont l'état d'agglomération peut varier⁽¹⁷¹⁾, est une masse ou une poudre noire^(72 a) métallique, ne conduisant pas l'électricité, insoluble dans les acides, même dans le mélange nitrofluorhydrique. Il brûle dans l'oxygène en fixant 3,5 à 4,2 pour 100 de ce gaz. Il se dissout dans la potasse en fusion et existerait, d'après Berzélius, dans une tantalite de Kimito à forte densité⁽¹⁷³⁾.

PENTOXYDE DE TANTALE $Ta^2O^5 = 446$ (Ta : 82,06 ; O : 17,95)

Acide ou anhydride tantalique.

Préparation. — Les procédés d'extraction de l'acide tantalique, la séparation et la purification ont été complètement décrits à propos de l'acide niobique. Nous dirons seulement que le fluotantalate de potassium étant peu soluble dans l'eau pure et décomposable à l'ébullition en un sel insoluble plus acide, il est facile d'obtenir un sel de tantale exempt de niobium. Moissan a purifié le fluotantalate du fluoxyjniobate qu'il pouvait contenir par 6 épuisements à l'eau bouillante⁽¹⁴⁸⁾. L'acide tantalique, obtenu par décomposition du fluosel par l'acide sulfurique, retient 0,32 de soufre à l'état d'acide sulfurique qui peut lui être enlevé par calcination avec du carbonate d'ammoniaque.

Propriétés physiques. — L'anhydride tantalique pur est une poudre blanche, devenant cristalline par calcination et qu'on peut obtenir cristallisée par les mêmes méthodes que l'anhydride niobique⁽¹¹⁸⁻¹²²⁾. Ebelmen et Mallard ont réalisé ces expériences; Chydenius et Nordenskjöld ont mesuré les cristaux obtenus. La densité de l'acide augmente avec l'intensité de la calcination qu'il subit⁽¹⁶¹⁾. Extrait par le bisulfate et calciné au rouge. Sa densité est 7,055 ; au rouge blanc : $D = 7,986$. Précipité du chlorure de tantale la densité n'est que de 7,28 après calcination modérée. Par une très violente calcination, la densité semble passer par un maximum pour diminuer ensuite. L'acide cristallisé au

et MAAS. Z. anorg. Chem. 7-96. — (172) ROSE. Sitz. preuss. Akad. 401-1857; An. Ph. Chem.

four à porcelaine a une densité de 8,257, celui obtenu par calcination du fluotantalate d'ammoniaque une densité de 8,01.

Propriétés chimiques. — L'acide fortement calciné est soluble dans le bisulfate de potassium fondu, l'acide peu chauffé se dissout rapidement même dans le bisulfate d'ammonium à basse température ⁽¹¹⁵⁾. Il n'est pas soluble dans les acides, même bouillants. L'hydrogène ne paraît pas le réduire (Berzélius) ⁽¹⁴⁹⁾. Moissan a démontré que l'acide tantalique était réductible par le charbon à la haute température du four électrique. Les propriétés générales de l'acide niobique se retrouvent pour l'acide tantalique.

Hydrates d'acide tantalique. — La décomposition du chlorure par l'eau ⁽¹¹³⁾ permet d'obtenir l'hydrate tantalique comme l'hydrate niobique; il en est de même de la fusion avec le bisulfate de potassium de l'anhydride ⁽¹¹³⁾. Enfin, on peut préparer encore l'hydrate en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans une solution de tantalate de soude ($4\text{Na}^2\text{O}$, $3\text{Ta}^2\text{O}^5$). Les autres acides faibles, comme l'acide carbonique, précipiteraient un tantalate acide insoluble.

Ces hydrates sont amorphes ou cristallins, ils conduisent bien l'électricité même après dessiccation à 100°. Chauffés, ils présentent un phénomène d'incandescence s'ils ont été desséchés à basse température. Leur teneur en eau à 100° correspond à $\text{Ta}^2\text{O}^5, 2\text{H}^2\text{O}$ ou à $2\text{Ta}^2\text{O}^5, 3\text{H}^2\text{O}$. L'hydrate tantalique est soluble dans l'acide fluorhydrique, les acides oxalique et citrique, le tartrate et l'oxalate de potasse ⁽¹⁴⁹⁾. Il n'est pas dissous par les carbonates alcalins.

Berzélius a signalé une combinaison d'acide tantalique et d'acide sulfurique perdant facilement l'acide sulfurique par la chaleur. Hermann ⁽¹⁷⁰⁾ admettait trois sulfates d'acide tantalique qui ne sont pas caractérisés ⁽¹⁷⁴⁾. En outre, il pensait que l'acide tantalique hydraté, précipité d'un sel soluble par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, était en combinaison avec ces acides.

Il existe deux séries principales de sels de l'acide tantalique, l'une correspondant à l'acide métatantalique TaO^3H , l'autre à un acide polytantalique $5\text{Ta}^2\text{O}^5, 4\text{H}^2\text{O}$. Rammelsberg les caractérisait par le rapport de l'oxygène de l'acide à la base 1 à 5 pour les premiers, 4 à 15 pour les seconds. Les métatantalates sont tous insolubles, même les sels alcalins, ils existent dans les tantalates naturels. Les sels alcalins de la seconde série sont solubles, et s'obtiennent par fusion de l'hydrate dans les alcalis ou les carbonates alcalins. Les acides faibles comme l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, précipitent les sels alcalins de la première série. L'acide sulfureux donne, dans les solutions alcalines de polytantalate, un précipité d'hydrate tantalique pur. Les sels neutres, ajoutés aux solutions de tantalates alcalins, précipitent des sels alcalins insolubles. Les acides minéraux les décomposent en acide tantalique plus ou moins soluble dans la liqueur acide. Comme pour les niobates, l'acide arsénieux ou arsénique ne pro-

Pogg. 102-289-1857. — ⁽¹⁷³⁾ BERZÉLIUS. *Lehrbuch der Chemie*, 5^e édit. 2-372. — ⁽¹⁷⁴⁾ HER-

duit pas de précipité. Il en est de même de l'acide oxalique en excès, des acides tartrique, malique, citrique. L'acide cyanhydrique ou le cyanure de potassium produit une opalescence. Les solutions acides précipitent par le ferrocyanure de potassium, mais non en présence d'acide tartrique. L'acide tannique ou gallotannique est un réactif des tantalates, avec lesquels il donne des précipités jaune soufre en solution acide. Les tantalates alcalins, additionnés de beaucoup d'acide chlorhydrique et de zinc métallique, ne donnent aucune coloration bleue ⁽¹¹⁵⁻¹⁶⁶⁻¹⁶⁸⁻¹⁷⁵⁾.

Acide pertantalique. — Cet acide, plus stable que l'acide perniobique, a été obtenu également par décomposition du pertantalate de potassium par l'acide sulfurique étendu ⁽¹⁵⁰⁾.

Sulfure de tantale ⁽¹⁵⁰⁾. — La fonte de tantale, chauffée dans la vapeur de soufre, ne réagit pas ⁽¹⁴⁸⁾. Par l'action des vapeurs de sulfure de carbone ⁽¹⁶⁸⁾ sur l'acide tantalique, de l'hydrogène sulfuré sec sur le chlorure de tantale mais non sur l'acide tantalique, on obtient une masse grise à éclat métallique, brûlant à l'air en formant de l'acide sulfureux et de l'acide tantalique. Chauffé avec de la potasse, il donne du sulfure alcalin et du tantalate de potassium. Il n'a pas les caractères d'un sulfacide que présente d'une façon nette le sulfure de vanadium. Le sulfure de tantale n'est pas complètement attaqué par le mélange nitrofluorhydrique. Les autres acides, l'acide nitrique en particulier, l'attaquent aussi très incomplètement. Les propriétés du sulfure de tantale varient avec le mode de préparation employé, et, le produit obtenu étant amorphe, il est bon de réserver quelques doutes sur la pureté du corps étudié par Berzélius, Rose et Hermann, bien qu'il ait cependant une composition constante. On lui attribue la formule TaS^2 .

Azotures de tantale ⁽⁷⁷⁾. — L'azote agit très faiblement sur l'acide tantalique chauffé à haute température. Aucune variation de poids n'est visible (Rose) ⁽¹⁶⁶⁾. Moissan a démontré qu'une fonte de tantale à 0,5 de carbone chauffée dans un courant d'azote à 1200° n'augmente que très peu de poids et ne se transforme pas en azoture. L'ammoniac agit à froid sur le chlorure de tantale. Si l'on chauffe légèrement, puis ensuite suffisamment pour volatiliser le sel ammoniac, on obtient une poudre amorphe rouge jaunâtre Ta^3Az^5 , qui, au rouge blanc, se transforme dans un courant d'ammoniac en azoture noir $TaAz$ ⁽¹⁴⁵⁾. Ce corps conduit l'électricité, brûle dans l'oxygène en formant de l'acide tantalique et n'est pas attaqué même par l'eau régale. L'acide nitrofluorhydrique le dissout à froid. Les alcalis le décomposent en dégageant de l'ammoniac. Il est également susceptible de perdre de l'azote et de se combiner au carbone pour former des carboazotures quand on le chauffe dans un creuset de charbon à la température de fusion de l'acier (Joly) ⁽¹⁷⁶⁾. MAURICE MONIOTTE

MANN. J. prakt. Chem. 38-95-1846; 65-54-1355; 68-65-1856; 70-193-1857. — ⁽¹⁷⁵⁾ RAMMELSBERG. J. prakt. Chem. 107-351-1869. — ⁽¹⁷⁶⁾ JOLY. C. R. 82-1195-1876.

BORE $B=11$

État naturel. — Le bore ne se rencontre pas à l'état libre dans la nature, mais il s'y trouve combiné avec l'oxygène et l'hydrogène ou certains métaux formant ainsi l'acide borique et ses sels. L'acide borique se rencontre en particulier dans les jets de vapeur qui se dégagent du sol dans certaines régions volcaniques et que l'on désigne, en Toscane, sous le nom de *suffioni*. On a signalé également sa présence, mais toujours en très faibles quantités, dans l'eau de la mer (Nöllner)⁽¹⁾, (Dieulafait)⁽²⁾, dans les cendres du *Fucus vesiculosus* (Forchhammer)⁽³⁾ et des semences d'une myrsinée de l'Afrique boréale, le *Mœsa lanceolata* (Wittstein et Apoiger)⁽⁴⁾, dans les vins de Californie (Crampton)⁽⁵⁾. Plus récemment, dans un travail étendu, Jay⁽⁶⁾ a montré que l'acide borique était beaucoup plus répandu dans le règne végétal qu'on ne l'avait cru jusque-là : les cendres de presque tous les fruits renferment une proportion d'acide borique qui oscille entre 1^{er},50 et 6^{er},40 par kilogramme de cendres ; les végétaux qui absorbent le moins facilement cet acide sont les graminées et, dans les cendres de ces substances, la proportion d'acide borique ne dépasse guère 0^{er},50 au kilogramme. Ajoutons enfin que l'acide borique se rencontre, en petites quantités, dans la nature, sous forme de cristaux tricliniques que les minéralogistes désignent sous le nom de *sassoline*. Quant aux sels de l'acide borique, ceux que l'on rencontre le moins rarement sont le borate de sodium $B^4O^7Na^2 + 10H^2O$, qui se trouve au Thibet et en Californie, et qui porte le nom de *tinkal*, la *pandermite* qui forme des masses blanches microcristallines, associées au gypse en Asie Mineure, et qui est constituée par un borate de calcium hydraté renfermant environ 50 pour 100 d'anhydride borique, la *boronatocalcite* $B^4O^7Na^2 + 2(B^4O^7Ca) + 18H^2O$, enfin la *boracite* $4(B^4O^7Mg) + MgCl^2, 2MgO$.

Historique. — On trouve, dans les écrits d'un certain nombre d'alchimistes, le nom de borax, mais il est difficile de dire si c'est bien à la substance que nous désignons aujourd'hui sous ce nom que cette dénomination s'appliquait. Homberg⁽⁷⁾ est le premier qui, en 1702, parvint à extraire l'acide borique du borax, et, ne connaissant pas la véritable nature de ce composé, il le désigna sous le nom de *sel sédatif*. Un peu plus tard Lémery⁽⁸⁾ montra que l'on peut extraire le sel sédatif du borax par

(1) NÖLLNER. J. prakt. Chem. 102-465-1867. — (2) DIEULAFAIT. An. Ch. Ph. (3)-12-318-1877. — (3) FORCHHAMMER. Ph. T. Roy. Soc. 155-203-1865. — (4) WITTSTEIN et APOIGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 103-362-1857. — (5) CRAMPTON. Ber. Chem. Gesell. 22-1072-1889. — (6) JAY. C. R. 121-896-1895. — (7) HOMBERG. Mém. Ac. Sc. 33-1702. — (8) LÉMER. Mém. Ac. Sc. 275-

l'emploi d'un acide minéral quelconque, mais ce n'est qu'en 1747 que Baron⁽⁹⁾ établit, dans deux mémoires lus devant l'Académie des sciences, que le borax était composé de soude et de sel sédatif. Après l'établissement des principes de la nomenclature chimique, le nom de sel sédatif fut remplacé par celui d'acide borique. L'acide borique correspondait alors à un élément inconnu, le bore, qui en fut extrait en 1808 par Gay-Lussac et Thénard⁽¹⁰⁾, en faisant intervenir l'action réductrice du potassium, et une année plus tard par Davy⁽¹¹⁾ au moyen d'un procédé électrolytique. Le bore fut aussi extrait du fluoborate de potassium par Berzélius⁽¹²⁾ et enfin, en 1857, Wöhler et Sainte-Claire Deville⁽¹³⁾ indiquèrent, à côté du bore amorphe, l'existence de variétés cristallisées qu'ils désignèrent sous les noms de bore graphitoïde et de bore adamantin. Ces deux savants reconnurent que ces cristaux renfermaient toujours du carbone et de l'aluminium, mais ils regardaient la présence de ces corps comme accidentelle. Des recherches ultérieures de Hampe⁽¹⁴⁾, puis celles de Joly⁽¹⁵⁾ ont établi que l'aluminium et le carbone sont des éléments essentiels des cristaux de Wöhler et Sainte-Claire Deville. Les conclusions de Joly sont les suivantes : Parmi les produits de réduction de l'anhydride borique par l'aluminium en présence du charbon, on trouve : 1° le borure AlB^2 en lamelles hexagonales jaune d'or, à éclat métallique; 2° le borure AlB^{12} en grands cristaux lamellaires noirs; 3° des cristaux quadratiques, à éclat adamantin, renfermant du carbone et de l'aluminium; 4° un ou plusieurs borures de carbone provenant de la transformation, à température élevée, des produits précédents par le charbon et l'anhydride borique en excès.

Enfin, en 1892, Moissan⁽¹⁶⁾, en soumettant à l'analyse la poudre verdâtre que Gay-Lussac et Thénard regardaient comme le bore amorphe, a montré que ce n'était pas du bore pur. Quand on fait réagir un métal alcalin sur l'anhydride borique, la réaction se fait avec un grand dégagement de chaleur et, par suite de l'élévation de température qui en résulte, la majeure partie du bore mis en liberté se combine à l'excès de métal alcalin et attaque le vase dans lequel s'effectue la réaction. Le produit que l'on obtient en reprenant ensuite la masse par l'eau et par l'acide chlorhydrique ne saurait donc être du bore pur; c'est un mélange de bore, de borure alcalin, de borure de fer, de borure d'hydrogène et d'azoture de bore.

Préparation. — La méthode de Moissan⁽¹⁶⁾, pour obtenir le bore pur, consiste à réduire l'anhydride borique par le magnésium; l'anhydride borique doit être parfaitement sec et pur, c'est-à-dire exempt de

1728. — (9) BARON. Mém. Sav. étr. 1-295 et 447-1750. — (10) GAY-LUSSAC et THÉNARD. Recherches physico-chimiques. Paris. 1-276-1811. — (11) DAVY. Ph. T. Roy. Soc. 99-75-1809; An. Ch. Ph. 73-16-1810. — (12) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 2-115-1824. — (13) WÖHLER et SAINTE-CLAIRE DEVILLE. An. Ph. Ch. (3)-52-63-1858; An. Chem. Pharm. Lieb. 104-115 et 547-1857; 105-67-1858; 141-268-1867. — (14) HAMPE. An. Chem. Pharm. Lieb. 183-75-1876. — (15) JOLY. C. R. 97-456-1885. — (16) MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-6-296-1895. —

soude, de chaux et de silice, qui en sont les impuretés ordinaires, et le magnésium ne doit contenir ni fer ni silicium.

On mélange intimement la limaille de magnésium avec trois fois le poids d'anhydride borique pulvérisé qu'il serait susceptible de réduire, puis on tasse ce mélange dans un creuset de terre que l'on place dans un fourneau Perrot chauffé préalablement au rouge vif. La réaction se produit bientôt avec un grand dégagement de chaleur qui porte la masse au rouge blanc. On chauffe encore pendant une dizaine de minutes, on retire le creuset du feu et on laisse refroidir.

On trouve au fond du creuset un culot présentant extérieurement une couleur noire, au centre une couleur marron et traversé dans toute la masse par de petits cristaux blancs de borate de magnésium. On sépare avec soin toute la partie marron qui renferme le bore, mélangé de borate et de borures de magnésium, puis d'anhydride borique non réduit. On pulvérise cette masse et on la fait bouillir avec un grand excès d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique pour dissoudre tout l'acide borique et décomposer l'un des borures de magnésium. La masse est ensuite traitée à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique bouillant pour enlever le borate de magnésium. Le nouveau résidu est soumis à l'ébullition, dans un alambic de platine, avec de l'acide fluorhydrique moyennement concentré; ce dernier élimine la silice provenant de l'attaque du creuset. Le résidu pulvérulent, séparé par décantation et lavé à l'eau, est enfin séché d'abord sur des plaques de porcelaine poreuse, puis ensuite dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

On obtient ainsi une poudre marron qui ne renferme plus que de petites quantités d'un borure de magnésium indécomposable par l'eau et par les acides. Pour éliminer complètement ce composé, il faut soumettre le produit à une nouvelle calcination avec un grand excès d'anhydride borique (50 fois le poids du produit). On recommence la série des lavages précédemment indiqués, et le nouveau résidu, après dessiccation, constitue le bore amorphe pur, si l'on a eu soin, pour éviter la formation d'une petite quantité d'azoture de bore, de placer le creuset, dans lequel on effectue la calcination, au milieu d'un mélange tassé de charbon et d'anhydride titanique, contenu lui-même dans un creuset plus grand entourant le premier.

Réactions diverses donnant du bore. — Indépendamment du procédé Moissan pour la préparation du bore pur, un certain nombre de réactions, qui toutes ne donnent que du bore plus ou moins impur, ont été successivement proposées pour la préparation de cet élément.

La réaction des métaux alcalins sur l'anhydride borique a été utilisée par Gay-Lussac et Thénard⁽¹⁰⁾, puis par Wöhler et Sainte-Claire Deville⁽¹²⁾. Ces savants projettent dans un creuset de fonte préalablement chauffé un mélange de 60 gr. de sodium coupé en morceaux et de 100 gr. de

(10) DUMAS. *Ann. Ch. Ph.* (2)-34-156-1826. — (12) GEUTHER. *Jahresh.* 18-125-1865. — (13) RAW-

fragments d'anhydride borique fondu. Le tout est recouvert de 50 gr. de chlorure de sodium. La masse encore liquide est coulée dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Le bore impur recueilli sur un filtre est lavé, puis séché sur des plaques poreuses.

Dumas⁽¹⁷⁾ a retiré du bore du chlorure de bore en faisant passer, dans un tube chauffé au rouge, un mélange d'hydrogène et de vapeurs de ce composé.

La décomposition des fluoborates alcalins par le magnésium et celle du fluorure de bore par les métaux alcalins ont été mises à profit respectivement par Geuther⁽¹⁸⁾ et par Rawson⁽¹⁹⁾.

L'action réductrice du phosphore rouge sur le borax déshydraté et fondu (Dragendorf)⁽²⁰⁾, celle du magnésium sur l'anhydride borique [Jones⁽²¹⁾, Phipson⁽²²⁾, Gattermann⁽²³⁾, Winkler⁽²⁴⁾], ainsi que celle de l'aluminium sur le même composé (Goldschmidt)⁽²⁵⁾, ont été utilisées, mais sans grand succès jusqu'aux recherches de Moissan, pour la préparation du bore.

D'après Hampe⁽²⁶⁾, lorsqu'on soumet à l'électrolyse du borax fondu, le sodium qui tend à prendre naissance à l'électrode négative réduit immédiatement l'anhydride borique et met du bore amorphe en liberté.

Warren⁽²⁷⁾ a indiqué, pour préparer de grandes quantités de bore destiné à être aggloméré avec du graphite et à former des plaques positives d'éléments voltaïques, le procédé suivant qui ne diffère d'ailleurs du procédé Moissan qu'en ce que le magnésium utilisé est produit au contact même de l'anhydride borique. On fait réagir du sodium sur un mélange fondu d'anhydride borique et de chlorure double de magnésium et de sodium. Le produit de la réaction est séparé du creuset et traité par un excès d'acide chlorhydrique : le bore reste seul inattaqué et il n'y a plus qu'à le laver et le sécher.

Moissan a encore préparé du bore par l'action du calcium sur l'anhydride borique, le bromure ou l'azoture de bore^(27 a).

Propriétés physiques. — Les propriétés du bore amorphe ont été décrites pour la plupart par Moissan⁽¹⁶⁾. C'est une poudre de couleur marron clair, susceptible de former une masse d'une certaine consistance lorsqu'on l'agglomère par une forte pression. Sa densité est 2,45. A la température de l'arc électrique ce bore, est infusible : le bore placé dans l'arc électrique devient rouge, s'entoure d'une grande auréole verte, puis disparaît sans présenter aucun phénomène de fusion ; après l'expérience, on trouve à l'extrémité des électrodes des masses noires à aspect fondu, constituées par un borure de carbone (Moissan)⁽²⁸⁾. Maintenu dans une

son. Chem. N. 58-283-1888. — ⁽²⁰⁾ DRAGENDORF. Chem. Centr. Bl. 6-865-1861. — ⁽²¹⁾ JONES. J. Chem. Soc. 35-41-1879. — ⁽²²⁾ PHIPSON. Proc. Roy. Soc. 43-217-1864. — ⁽²³⁾ GATTERMANN. Ber. Chem. Gesell. 22-193-1889. — ⁽²⁴⁾ WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 23-772-1890. — ⁽²⁵⁾ GOLDSCHMIDT. Electrochemische Z. 4-494. — ⁽²⁶⁾ HAMPE. Chem. Zeit. 12-841-1888. — ⁽²⁷⁾ WARREN. Chem. N. 74-64-1896. — ^(27 a) MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-18-289-1899. — ⁽²⁸⁾ MOISSAN. C. R. 117-423-1893. — ⁽²⁹⁾ MOISSAN et H. GAUTIER. An. Ch. Ph. (7)-7-568-1896.

atmosphère d'hydrogène à une température voisine de 1500° , il augmente légèrement de densité, mais sans prendre de consistance. Il est insoluble dans tous les liquides.

La mesure de la chaleur spécifique de cet élément a conduit Moissan et H. Gautier⁽³⁰⁾ aux conclusions suivantes. La chaleur spécifique moyenne du bore est 0,5066 entre 0° et 100° , 0,5407 entre 0° et 192° et 0,5575 entre 0° et 255° . La chaleur atomique du bore croît donc avec la température et d'une manière sensiblement proportionnelle à celle-ci dans les limites des expériences; en admettant que la même loi se poursuive au delà, on trouverait que c'est vers 400° que cette chaleur atomique est égale à 6,4.

Le bore est très mauvais conducteur de l'électricité.

D'après Ghira⁽³⁰⁾, la réfraction atomique du bore est sensiblement indépendante de la nature de la combinaison qui sert à la déterminer.

Propriétés chimiques. — A la température ordinaire, le fluor réagit sur le bore, porte ce dernier à l'incandescence et produit du trifluorure de bore BF_3 (Moissan). Le bore prend feu dans une atmosphère de chlore sec à la température de 410° ; il y brûle avec une vive incandescence et se transforme en chlorure de bore. Dans la vapeur de brome, le bore ne s'enflamme qu'à 700° et donne du bromure de bore. A la température ordinaire, l'eau de brome attaque lentement le bore, mais la réaction est plus rapide en présence du bromure de potassium. Quant à l'iode, il est sans action sur le bore, soit qu'on le chauffe jusqu'à 4250° , soit que l'on opère à froid, en présence de l'eau (Moissan).

Les hydracides halogénés réagissent assez difficilement sur le bore. L'acide fluorhydrique gazeux a besoin d'être porté au rouge sombre pour attaquer le bore; il le transforme alors en fluorure de bore. L'acide chlorhydrique gazeux ne réagit qu'au rouge vif; sa solution, saturée à 0° , n'a pas d'action sur le bore amorphe. L'acide iodhydrique gazeux est sans action.

Le bore se combine à l'oxygène avec dégagement de chaleur et de lumière, mais l'oxydation est rarement complète parce que l'anhydride borique, peu volatil, préserve le reste de la matière de l'action de l'oxygène. Dans l'air, le bore s'enflamme à la température de 700° environ; dans un courant d'oxygène, l'inflammation a lieu à une température plus basse et la combustion se produit avec une lumière tellement intense que l'œil ne peut en supporter l'éclat (Moissan).

A une température voisine de 600° , le bore se combine au soufre avec incandescence et se transforme en sulfure B_2S_3 . Avec le sélénium, la transformation en séléniure n'a lieu qu'à une température plus élevée et, quant au tellure, il peut être fondu au contact du bore amorphe sans s'y combiner.

Le bore ne se combine directement à l'azote qu'à une température très

— (30) GHIRA, Gazzet. ch. ital. 23-451-1893. — (31) MOISSAN, C. R. 119-1172-1894. —

élevée : à 900°, avec l'azote pur et sec, il n'y a formation que de très petites quantités d'azoture, mais vers 1250° la combinaison se produit facilement. La vapeur de phosphore ne réagit pas à 750°; il en est de même de celle de l'arsenic; l'antimoine, maintenu à son point de fusion, ne s'y combine pas non plus.

Le carbone et le silicium fortement chauffés ne paraissent pas s'unir au bore; cependant, sous l'action de l'arc électrique dans une atmosphère d'hydrogène, le bore peut se combiner au carbone et produire un borure de carbone cristallisé. D'après Moissan⁽³⁴⁾, le bore déplace le carbone de sa combinaison avec le fer dans la fonte en fusion.

Les métaux alcalins peuvent être distillés sur le bore amorphe sans s'y combiner; le magnésium, au contraire, fournit un borure au rouge sombre. Le fer et l'aluminium ne se combinent au bore qu'à haute température, tandis que l'argent et le platine s'y unissent avec plus de facilité.

Doué d'une grande affinité pour l'oxygène, le bore réagit, à une température plus ou moins élevée, sur la plupart des composés oxygénés.

Le bore décompose violemment la vapeur d'eau à la température du rouge. Un mélange de bore et d'acide iodique devient incandescent et donne lieu à un abondant dégagement de vapeurs d'iode dès qu'on le chauffe légèrement. Un peu au-dessous du rouge, l'anhydride sulfureux est réduit par le bore. Les acides sulfurique et azotique transforment le bore en acide borique sous l'influence de la chaleur. Avec l'acide azotique concentré, la réaction se produit à la température ordinaire, et le bore devient incandescent au contact de l'acide. Chauffé au rouge vif dans un courant de protoxyde ou de bioxyde d'azote, le bore donne un mélange d'anhydride borique et d'azoture de bore; si la température est suffisamment élevée, ces réductions peuvent se produire avec incandescence. L'anhydride phosphorique, à la température de 800°, les anhydrides arsénieux et arsenique au rouge sombre, l'oxyde de carbone et la silice vers 1200° sont aussi réduits par le bore. Au rouge sombre, le bore brûle dans l'acide carbonique sec en donnant de l'acide borique et une variété de carbone amorphe exempt de l'hydrogène (H. Moissan).

Le bore réduit de même un grand nombre d'oxydes et de sels métalliques. L'oxyde de cuivre, les oxydes d'étain, l'oxyde de plomb, les oxydes d'antimoine et de bismuth sont réduits dès qu'on les chauffe légèrement et toute la masse devient incandescente. Le bioxyde de plomb broyé au mortier avec du bore détone violemment. Les oxydes de fer et de cobalt sont réduits au rouge vif; les oxydes alcalino-terreux ne sont pas attaqués et, quant aux hydrates alcalins, si on les fait fondre en présence de bore amorphe, ils donnent lieu à un violent dégagement d'hydrogène (H. Moissan).

Le chlorate de potassium en fusion réagit très violemment sur le bore amorphe; chaque parcelle de bore que l'on y projette détermine la pro-

⁽³⁴⁾ MOISSAN. C. R. 116-1087-1895. — ⁽³⁵⁾ BERZÉLUS. J. Chem. Ph. Schweig. 23-160-1818.

duction d'une lumière éblouissante. Les sulfates alcalins et alcalino-terreux de même que les carbonates alcalins sont réduits par le bore à la température du rouge.

Enfin, à froid, un assez grand nombre de solutions métalliques sont également réduites par le bore. Une solution de permanganate de potasse se décolore lentement à son contact ; le chlorure ferrique se transforme en chlorure ferreux. Une solution d'azotate d'argent donne lieu à un dépôt d'argent métallique cristallisé. Les chlorures d'or, de platine et de palladium, sont aussi réduits d'une manière plus ou moins rapide (Moissan).

Le bore réagit assez énergiquement sur certains fluorures métalliques : avec le fluorure d'argent il y a réaction à froid, par simple contact, avec incandescence et détonation ; les fluorures de zinc ou de plomb réagissent au rouge et donnent du fluorure de bore ; les fluorures alcalins et alcalino-terreux ne réagissent pas au rouge vif (H. Moissan).

Avec les chlorures, les réactions sont moins faciles : le chlorure de mercure donne du chlorure de bore vers 700° ; les chlorures de zinc et de plomb ne réagissent pas au rouge et les chlorures alcalins ou alcalino-terreux à aucune température.

Les iodures de plomb, de zinc, de cadmium et de cuivre ne sont pas réduits quand on les chauffe avec le bore.

Analyse. — Le bore, qu'il soit à l'état libre ou à l'état de combinaison, se dose surtout à l'état d'acide borique et, parmi les différents procédés proposés, celui de Gooch modifié par Moissan⁽³²⁾, au début de ses recherches sur le bore et ses composés, paraît donner les meilleurs résultats.

On réussit le plus souvent à transformer en acide borique le bore du composé à analyser en traitant celui-ci par l'acide azotique en tube scellé. Le mélange d'acide borique et d'acide azotique inattaqué est introduit dans un ballon et l'on entraîne l'acide borique au moyen de vapeurs d'alcool méthylique. Le produit distillé est versé sur un poids connu de chaux pure hydratée, pesée au préalable à l'état anhydre et contenue dans un creuset de platine. Après un quart d'heure de contact, on évapore au bain-marie, on calcine et l'on pèse de nouveau. Il s'est fait du borate de chaux et l'augmentation de poids donne l'anhydride borique d'où l'on déduit facilement la quantité de bore.

Poids atomique. — La détermination du poids atomique du bore est une de celles qui ont présenté le plus de difficultés, car peu de composés de cet élément se prêtent facilement à des mesures de ce genre.

Les premières expériences tentées dans ce but l'ont été par Berzélius⁽³³⁾ sur l'acide borique et par Arfvedson⁽³⁴⁾ sur le borax, mais ces expériences présentent trop d'incertitude pour qu'il y ait lieu de s'y arrêter. Quelques années après ses premiers essais, Berzélius⁽³⁵⁾ déterminait à nouveau ce

— (32) ARFVEDSON, J. Chem. Ph. Schwed. **38**-8-1825. — (33) BERZÉLIUS, An. Ph. Chem. Pogg.

pois atomique en partant du borax cristallisé $B^4O^7Na^2 + 10H^2O$; en effectuant l'analyse de ce sel, il reconnut que la proportion en centièmes de l'eau de cristallisation du borax était de 47,10 et que la quantité d'oxygène contenu dans cette eau de cristallisation était dix fois plus grande que celle de la soude unie à l'anhydride borique. Les expériences de Berzélius furent reprises, vingt-cinq ans plus tard, par A. Laurent⁽³⁶⁾, qui montra que le borax, soumis à la fusion, retient toujours une certaine quantité d'eau et indiqua un moyen de l'éliminer complètement; il trouva ainsi, pour la quantité d'eau de cristallisation du borax, dans une première expérience, 47,15, et, dans une seconde, 47,20.

Si l'on prend la moyenne des déterminations de Berzélius et de Laurent, on arrive, pour la proportion en centièmes de l'eau de cristallisation dans le borax, au nombre 47,15, et l'on en déduit alors pour le poids atomique du bore, rapporté à $O = 16$, la valeur 10,964.

En 1859, Dumas⁽³⁷⁾ discuta le chiffre de Berzélius et démontra que ce nombre ne peut pas être regardé comme connu avec une grande certitude. Puis, reprenant les résultats analytiques d'expériences faites antérieurement par Wöhler et Deville⁽³⁸⁾, il calcula d'après ceux-ci le poids atomique du bore et trouve ainsi les valeurs 11,10 et 10,52 en partant d'échantillons différents de chlorure de bore, 10,98 par l'analyse du bromure de bore. Ces nombres ne présentent pas une grande concordance et la raison en est dans les impuretés des produits qui ont servi à ces déterminations analytiques; le chlorure de bore de Wöhler et Deville contenait, en effet, de petites quantités d'oxychlorure de bore et de chlorure de silicium.

En 1889, la question fut reprise en Angleterre par Abrahall⁽³⁹⁾. Celui-ci refit d'abord quelques déterminations de l'eau de cristallisation dans le borax et obtint ainsi un poids atomique variant de 10,57 à 10,86, puis, considérant cette méthode comme sujette à un certain nombre de causes d'erreurs, il entreprit une série de déterminations en dosant volumétriquement le brome dans le bromure de bore, ce qui le conduisit à la valeur 10,84. Peu de temps après, une nouvelle détermination de ce poids atomique fut faite par Sir William Ramsay et Mrs. Emily Aston⁽⁴⁰⁾. Deux méthodes furent employées consistant : l'une à déterminer l'eau de cristallisation dans le borax, l'autre à transformer un poids déterminé de borax déshydraté en chlorure de sodium par distillation de ce borax avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool méthylique. L'ensemble des expériences relatives à la déshydratation du borax a fourni, pour le poids atomique du bore, le nombre 10,94. Quant à la transformation du borax en chlorure de sodium, une première série d'expériences a donné pour moyenne 10,96 et une seconde 10,99.

En 1898, Richards⁽⁴¹⁾, en examinant les diverses déterminations faites

2-126-1824; 8-19-1826. — (36) LAURENT. C. R. 29-7-1849. — (37) DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-55-181-1859. — (38) WÖHLER et SAINTE-CLAIRE DEVILLE. An. Ch. Ph. (5)-52-84-1858. — (39) ABRAHALL. J. Chem. Soc. 64-650-1892. — (40) W. RAMSAY and Mrs. E. ASTON. J. Chem. Soc. 63-207-1895. — (41) RICHARDS. Am. Chem. J. 20-543-1898. — (42). ARMITAGE. Proc.

antérieurement concluait que la valeur la plus vraisemblable pour le poids atomique du bore était 10,95. Puis, la même année, Armitage ⁽⁴²⁾ refaisait de nouvelles déterminations de l'eau de cristallisation dans le borax et s'arrêtait à la valeur 10,959, chiffre un peu supérieur à celui obtenu par Ramsay et Aston dans des conditions analogues.

Enfin, en 1899, Henri Gautier ⁽⁴³⁾ reprit la détermination de ce poids atomique en partant de divers composés du bore, préparés à l'état de pureté au moyen du bore pur de Moissan. La déshydratation totale du borax présente, en effet, de grosses difficultés expérimentales : Ramsay et Aston disent eux-mêmes qu'ils ont quelquefois observé des fumées s'élevant de la capsule de platine où ils déshydrataient le borax, comme si celui-ci se décomposait et qu'ils n'ont pu tenir compte de ces expériences dans le calcul des poids atomiques. De sorte que si, *a priori*, le borax, en raison de son poids moléculaire relativement plus élevé, paraît plus avantageux que la plupart des autres composés du bore pour la détermination du poids atomique de celui-ci, un certain nombre de ces composés ont sur lui l'avantage non moins appréciable de pouvoir être transformés, pour l'analyse, en des corps de composition bien définie et, par suite, paraissent mieux désignés pour une détermination du poids atomique du bore.

Les matières premières employées pour ces déterminations ont été le sulfure, chlorure et bromure de bore, puis le borure de carbone, composé très stable, bien défini, que l'on peut obtenir parfaitement cristallisé et dont l'analyse est susceptible de conduire avantageusement à la détermination du poids atomique du bore. Ces différentes substances ont fourni respectivement les valeurs suivantes : le sulfure de bore, 11,041 avec une erreur probable de $\pm 0,017$; le chlorure de bore, 11,011 avec une erreur probable de $\pm 0,008$; le bromure de bore, 11,018 avec une erreur probable de $\pm 0,011$; le borure de carbone, 10,997. La moyenne des valeurs trouvées, en partant du chlorure et du bromure de bore, conduit, pour le poids atomique du bore, au nombre 11,016, que l'auteur propose d'adopter. Hinrichs ⁽⁴⁴⁾ a appliqué sa méthode générale de calcul aux données des expériences de H. Gautier, et est arrivé à la valeur moyenne 11,004, ce qui indique bien, d'après lui, que la valeur véritable doit être 11 exactement.

C'est ce dernier nombre qui a été adopté par la Commission internationale des poids atomiques en 1905 ⁽⁴⁵⁾.

Valence. — Le bore est un élément qui fonctionne le plus souvent comme trivalent. Cependant, Frankland ⁽⁴⁶⁾ et, plus tard, Copaux ⁽⁴⁷⁾ ont obtenu certains composés du bore où cet élément se comporte comme

chem. Soc. 14-22-1898. — ⁽⁴³⁾ H. GAUTIER. An. Ch. Ph. (7)-18-352-1899. — ⁽⁴⁴⁾ HINRICHS. C. R. 130-1712-1900. — ⁽⁴⁵⁾ CLARKE, THORPE et SEUBERT. Z. ph. Chem. 42-634-1902. — ⁽⁴⁶⁾ FRANKLAND. Proc. Roy. Soc. 25-165-1876 — ⁽⁴⁷⁾ COPAUX. C. R. 127-719-1898. [—

pentavalent. De même, Moissan a préparé, en 1892, un pentasulfure de bore qui sera décrit plus loin.

HYDRURE DE BORE

Une combinaison de bore et d'hydrogène paraît avoir été entrevue par Davy⁽⁴⁸⁾ parmi les produits de décomposition, par l'eau, du borure de potassium impur. Wöhler et Deville⁽⁴⁹⁾ ont essayé d'obtenir l'hydrogène boré en se plaçant dans des conditions semblables à celles qui réussissent pour le silicium, c'est-à-dire en attaquant du borure d'aluminium par l'acide chlorhydrique, mais l'expérience n'a pas réussi. Gustavson⁽⁵⁰⁾ n'a pas été plus heureux en chauffant à 150° du chlorure de bore avec de l'amalgame de sodium superficiellement oxydé et n'a obtenu dans ces conditions que du bore et de l'hydrogène.

Les recherches de Jones⁽⁵¹⁾ et celles ultérieures de Jones et Taylor⁽⁵²⁾, permettent cependant de regarder comme très vraisemblable l'existence d'un borure gazeux de formule BH^3 . Après avoir obtenu par différents procédés le borure de magnésium Mg^2B^2 , et en traitant ensuite ce borure par l'acide chlorhydrique, ils ont obtenu un gaz que l'on peut recueillir sur l'eau ou bien sur le mercure, en employant le chlorure de calcium comme agent de dessiccation.

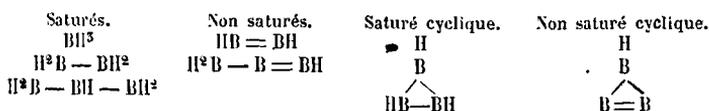
Ce gaz est constitué par de l'hydrogène mélangé d'une petite quantité d'hydrure de bore, et la détermination analytique de l'hydrogène combiné au bore conduit, pour l'hydrure, à une formule très voisine de BH^3 . Ce mélange gazeux est incolore et doué d'une odeur très désagréable; il brûle avec une flamme verte brillante, en produisant de la vapeur d'eau et de l'acide borique. Il réagit sur les solutions d'azotate d'argent en produisant une petite quantité d'un précipité noir, renfermant du bore et de l'argent; il réduit le permanganate de potassium avec formation de bioxyde de manganèse et d'acide borique. Sabatier⁽⁵³⁾ a, de plus, reconnu que ce gaz était détruit en ses éléments par la chaleur rouge et par les étincelles électriques, qu'il attaquait le mercure à la longue et qu'il était immédiatement décomposé par la potasse avec augmentation de volume.

Les recherches de Jones et Taylor ont été reprises ultérieurement par Ramsay et Hatfield⁽⁵⁴⁾. Ceux-ci ont reconnu que, quand on fait passer le gaz de Jones et Taylor à travers un tube, refroidi au moyen de l'air liquide, il s'y dépose des cristaux blancs qui, par réchauffement, se transforment en un gaz d'une odeur désagréable et brûlant avec une flamme verte. Le poids spécifique de ce gaz, rapporté à l'hydrogène, a été trouvé égal à 19,56. Ce gaz est décomposé par une série d'étincelles électriques et le volume occupé par le gaz provenant de la décomposition est, au volume initial, dans le rapport de 3 à 2; ce résultat et une détermination approximative

(48) DAVY. Ph. T. Roy. Soc. 99-83-1809. — (49) WÖHLER et DEVILLE. Ar. Ch. Ph. (5)-52-88-1858. — (50) GUSTAVSON. Z. chem. Ph. Math. (2)-6-522-1870. — (51) JONES. J. Chem. Soc. 35-41-1879. — (52) JONES et TAYLOR. J. Chem. Soc. 39-213-1881. — (53) SABATIER. C. R. 112-865-1891. — (54) RAMSAY et HATFIELD. Proc. chem. Soc. 17-152-1901. — (55) MOISSAN et WIL-

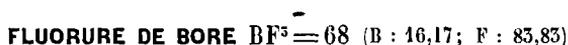
tive du poids du bore mis simultanément en liberté conduisent à assigner à ce gaz la formule B^3H^5 .

Ce gaz est insoluble dans l'eau et assez stable, mais il paraît en exister une autre modification présentant beaucoup moins de stabilité. Les auteurs pensent d'ailleurs, qu'étant donnée la valence du bore, on peut prévoir l'existence de 7 hydrures de bore, représentés par les formules de constitution suivantes :



L'hydrure de Jones et Taylor correspondrait à la première de ces formules, la variété stable de l'hydrure B^3H^5 serait le composé saturé cyclique et sa variété instable, le second composé non saturé. Quant au composé non saturé cyclique, ce serait le dérivé hydrogéné des borures alcalino-terreux décrits par Moissan et Williams⁽⁵⁵⁾; ce dérivé hydrogéné pourrait être l'hydrure de bore solide qui se formerait, d'après Reinitzer⁽⁵⁶⁾, lorsqu'on ajoute par petites portions du borure de potassium à un grand volume d'acide chlorhydrique dilué. La poudre vert brunâtre qui se précipite ainsi, après avoir été lavée à l'eau, puis à l'alcool et séchée à 120^0 , renferme 2,67 pour 100 d'hydrogène et correspondrait par suite à peu près à la formule $B^{5,5}H$. Cette poudre s'enflamme lorsqu'on la chauffe dans un tube de verre, et laisse dégager un gaz brûlant avec une flamme bordée de vert.

Enfin Gattermann⁽⁵⁷⁾, puis Winkler⁽⁵⁸⁾, admettent l'existence d'un hydrure solide B^8H , qui se décompose au rouge sombre, qui réduit l'acide permanganique et qui précipite le cuivre, le mercure, l'or et le platine de leurs solutions.



Préparation. — Le fluorure de bore a été découvert par Gay-Lussac et Thenard⁽⁵⁹⁾ et obtenu par eux en calcinant au rouge blanc, dans un tube de fer luté, un mélange intime d'anhydride borique avec le double de son poids de fluorure de calcium parfaitement pur. Un peu plus tard, J. Davy⁽⁶⁰⁾ indiqua un procédé plus pratique de préparation qui consistait à chauffer dans un ballon en verre, avec 12 parties d'acide sulfurique concentré, un mélange d'une partie d'anhydride borique et de 2 parties de fluorure de calcium; le seul inconvénient de ce procédé est que, comme l'a montré Berzélius⁽⁶¹⁾, il fournit un gaz toujours mélangé d'une certaine quantité de fluorure de silicium. Enfin H. Schiff⁽⁶²⁾ conseille de chauffer

LIANS. C. R. 125-629-1897. — ⁽⁵⁶⁾ REINITZER. Sitz. Akad. Wien. 82-736-1881. — ⁽⁵⁷⁾ GATTERMANN. Ber. Chem. Gesell. 22-195-1889. — ⁽⁵⁸⁾ WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 23-772-1890. — ⁽⁵⁹⁾ GAY-LUSSAC et THENARD. Recherches physico-chimiques 2-38; An. Ch. Ph. 69-204-1809. — ⁽⁶⁰⁾ J. DAVY. Ph. T. Roy. Soc. 102-565-1812. — ⁽⁶¹⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 2-116-1824. — ⁽⁶²⁾ H. SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. (suppl.) 5-172-1867. — ⁽⁶³⁾ T. THOMSON. An-

du fluorure double de bore et de potassium avec 15 à 20 pour 100 d'anhydride borique fondu et de l'acide sulfurique concentré. Pour éviter la présence du fluorure de silicium, il convient de remplacer les récipients de verre où l'on prépare le gaz par des récipients en platine et de n'employer, à la préparation, que des produits parfaitement exempts de silice. Ce gaz peut être obtenu à l'état de pureté par condensation à l'état solide au moyen des tubes à boules de Moissan. Dans tous les cas, le gaz est recueilli sur le mercure. Enfin Moissan a préparé du fluorure de bore pur par l'action du fluor sur le bore ^(65 a).

Propriétés. — Le fluorure de bore est un gaz incolore, d'une odeur suffocante. Sa densité est 2,3709, d'après J. Davy ⁽⁶⁶⁾, 2,5694 d'après T. Thomson ⁽⁶³⁾, 2,3124 d'après Dumas ⁽⁶⁴⁾. Soumis à l'action d'une forte pression, il se transforme vers -100° en un liquide présentant la mobilité de l'éther (Faraday) ⁽⁶⁸⁾. A la pression atmosphérique, il fond à -127° , et entre en ébullition à -101° (II. Moissan) ^(65 a).

L'eau absorbe le fluorure de bore avec une extrême énergie et c'est à cette propriété que ce gaz doit celle de répandre à l'air d'abondantes fumées blanches. Le liquide acide provenant de la condensation du fluorure de bore par l'eau, renferme, à côté de l'acide borique, des composés particuliers dont nous parlerons plus loin sous les noms d'acides *hydrofluoborique* et *fluoborique*. D'après Davy ⁽⁶⁶⁾, l'eau peut absorber 700 fois son volume de gaz fluorure de bore, et, d'après Basarow ⁽⁶⁹⁾, la quantité de gaz absorbé à 0° est de 1057 fois le volume de l'eau. Dans cette réaction de l'eau sur le fluorure de bore, il y a dégagement d'une grande quantité de chaleur qui, d'après Hammerl ⁽⁶⁷⁾, est égale à 24510 cal.

L'acide sulfurique concentré absorbe le fluorure de bore (environ 50 fois son volume); l'addition d'eau au liquide détermine la précipitation d'acide borique (J. Davy) ⁽⁶⁶⁾. L'essence de térébenthine absorbe le fluorure de bore sans contracter de combinaison avec ce gaz. Vers 20° , l'absorption s'élève à 6 ou 8 pour 100 du poids de l'essence. Le liquide s'échauffe et, après refroidissement, il est devenu visqueux, dichroïque; il a perdu son pouvoir rotatoire et s'est transformé en un liquide presque entièrement volatil à 300° (Berthelot) ⁽⁶⁸⁾.

Le fluorure de bore est un composé très stable qui résiste à l'action des étincelles électriques aussi bien qu'à celle de la plupart des métaux à la température du rouge, sauf cependant à celle des métaux alcalins. Lorsqu'on met le potassium au contact du fluorure de bore, il y a formation de bore et de fluorure double de bore et de potassium qui recouvrent le métal d'un enduit empêchant la réaction de se poursuivre; mais, si l'on élève la température, la réaction a lieu avec incandescence, le métal

nals of Philosophy 1-177-1813. — ⁽⁶⁴⁾ DUMAS. Traité de chimie appliquée aux Arts. Paris. 1-382-1828. — ⁽⁶⁵⁾ FARADAY. An. Chem. Pharm. Lieb. 56-152-1845. — ^(65 a) MOISSAN. C. R. 139-711-1904. — ⁽⁶⁶⁾ BASAROW. C. R. 78-1608-1874. — ⁽⁶⁷⁾ HAMMERL. C. R. 90-312-1880. — ⁽⁶⁸⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-38-41-1855. — ⁽⁶⁹⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 2-

se volatilise et la transformation peut devenir complète (Berzélius)⁽⁶⁹⁾. Le sodium se comporte de même.

En raison de la grande avidité qu'il présente pour l'eau, le fluorure de bore agit comme l'acide sulfurique sur un grand nombre de matières organiques : il les carbonise. C'est ce qui a lieu à froid avec le bois et le papier, et, en chauffant légèrement, avec le sucre.

Les alcalis réagissent à chaud sur le fluorure de bore; ainsi, quand on chauffe la chaux dans un courant de fluorure de bore, la réaction a lieu avec un fort dégagement de chaleur et l'on obtient un mélange de borate de calcium et de fluorure double de bore et de calcium.

Lorsqu'on met en présence des volumes égaux de gaz ammoniac et de fluorure de bore, on obtient une combinaison répondant à la formule $\text{BF}^3, \text{AzH}^3$. C'est un corps solide, blanc, opaque, qui peut être sublimé sans décomposition. Si, pour la même quantité de fluorure de bore, on double ou triple le volume du gaz ammoniac, on obtient des liquides dont la composition est représentée par les formules $\text{BF}^3(\text{AzH}^3)^2$ et $\text{BF}^3(\text{AzH}^3)^3$. Par l'action de la chaleur, ces liquides perdent de l'ammoniac et se transforment en composé solide $\text{BF}^3, \text{AzH}^3$ (Davy)⁽⁶⁰⁾.

D'après Besson⁽⁷⁰⁾ le phosphore d'hydrogène gazeux, lorsqu'il est parfaitement sec, peut aussi se combiner au fluorure de bore. La combinaison se produit à -50° ; on obtient une masse solide blanche, de formule $2\text{BF}^3, \text{PH}^3$, qui se décompose à la température ordinaire. Enfin, d'après Kuhlmann⁽⁷¹⁾, le fluorure de bore se combinerait également avec les oxydes et acides de l'azote.

ACIDE FLUOBORIQUE

L'acide fluoborique a été signalé pour la première fois en 1809 par Gay-Lussac et Thenard⁽⁶⁹⁾ qui l'obtinrent, sous forme d'un liquide incolore, fumant à l'air et de consistance sirupeuse, en faisant arriver un excès de fluorure de bore dans de l'eau refroidie. Il se forme également quand on dissout jusqu'à saturation l'acide borique dans l'acide fluorhydrique concentré et refroidi; on concentre d'abord au bain-marie, puis on fait bouillir jusqu'à ce qu'il se dégage des fumées blanches et on laisse refroidir sous une cloche, à côté d'un récipient contenant de l'acide sulfurique. Berzélius⁽⁷²⁾, qui a étudié ce composé, l'obtint en fondant ensemble 8 1/2 parties de borax cristallisé et 10 parties de fluorure de calcium, puis distillant ce mélange avec 17 parties d'acide sulfurique concentré. Le produit contient toujours un peu de silicium.

C'est un liquide épais, de densité 1,584 et non volatil sans décomposition. Il carbonise les matières organiques et se transforme au contact de l'eau en acides borique et hydrofluoborique.

D'après Basarow⁽⁷³⁾, ce composé ne serait qu'une solution d'acide

158-1824. — (70) BESSON. C. R. 110-80-1890. — (71) KUHLMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 39-319-1841. — (72) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 58-505-1843. — (73) BASAROW. C. R. 78-

borique dans l'acide fluorhydrique. En effet, lorsqu'on soumet à la distillation cet acide fluoborique, on observe qu'à 140° il se dégage du fluorure de bore; à 160-170°, il distille un liquide épais, fumant au contact de l'air et de densité 1,77 et, au fur et à mesure que la température s'élève, on obtient des liquides de plus en plus fluides, donnant des fumées moins abondantes au contact de l'air et dont la densité va en diminuant. A 200° cette densité devient égale à 1,577 et le liquide fume à peine à l'air. L'acide fluoborique peut donc être séparé par distillation, en produits de densités différentes et il ne présente pas les caractères d'un composé défini.

D'après Landolph⁽⁷⁴⁾, il existerait encore deux autres acides fluoboriques qui se formeraient, comme produits secondaires, dans la réaction du fluorure de bore sur certaines matières organiques. L'un $B^2H^4O^7, 5HF$ se forme quand on fait agir le fluorure de bore sur l'amylène liquide; il bout à 160° et se décompose au contact de l'eau. L'autre prend naissance dans la réaction à chaud du fluorure de bore sur l'anéthol; il serait représenté par la formule $B^2H^4O^9, 2HF$; c'est un liquide fumant à l'air, bouillant à 150° et décomposable par l'eau. Nous devons toutefois ajouter qu'on ne connaît aucun sel correspondant à ces acides.

ACIDE HYDROFLUOBORIQUE $BF^3H = 88,01$ (B : 12,50; F : 86,56; H : 1,14)

L'acide hydrofluoborique, qui a été obtenu pour la première fois par Berzélius⁽⁷⁵⁾, se forme lorsqu'on dirige, dans de l'eau refroidie, un courant de fluorure de bore jusqu'à ce que le liquide présente une forte réaction acide. Le quart du bore du fluorure se sépare, dans ces conditions, à l'état d'acide métaborique et les trois autres quarts restent combinés avec le fluor et l'hydrogène. On obtient encore ce composé dans la décomposition de l'acide fluoborique par l'eau et aussi en dissolvant usqu'à saturation de l'acide borique cristallisé dans de l'acide fluorhydrique dilué et refroidi. D'après Landolph⁽⁷⁶⁾, l'acide hydrofluoborique anhydre pourrait être obtenu, sous forme d'un liquide incolore bouillant à 150° avec décomposition partielle, en faisant réagir le fluorure de bore sur l'anéthol. Ce liquide se décomposerait avec une extrême rapidité au contact de l'air humide en acides borique et fluorhydrique.

L'acide hydrofluoborique en solution est un acide fort qui se combine aux bases pour donner les sels BF^4M . L'acide hydrofluoborique dilué n'attaque pas le verre, mais, par concentration, il se dégage de l'acide fluorhydrique qui attaque le verre et il reste de l'acide fluoborique.

CHLORURE DE BORE $BCl^3 = 117,55$ (B : 9,57; Cl : 90,65)

Préparation. — Davy⁽¹⁴⁾ avait signalé, le premier, la combustibilité

1698-1874. — (74) LANDOLPH. Ber. Chem. Gesell. 12-1585-1879. — (75) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 2-113-1824. — (76) LANDOLPH. C. R. 86-605-1878. — (77) BERZÉLIUS. An. Ph.

du bore dans le chlore, mais ne s'était pas occupé de l'étude du composé formé, et ce fut Berzélius⁽⁷⁷⁾ qui indiqua le premier quelques propriétés de ce chlorure. Presque à la même époque, Dumas⁽⁷⁸⁾ préparait ce même composé en soumettant à l'action du chlore sec, à la température du rouge, un mélange intime de borax et de charbon, mais ces deux savants n'obtinrent jamais, chacun de leur côté, que le chlorure de bore à l'état gazeux et Wöhler et Deville⁽⁷⁸⁾ sont les premiers qui parvinrent à isoler ce composé à l'état liquide.

Le procédé de préparation du chlorure de bore, indiqué par Wöhler et Deville, est aujourd'hui encore le plus avantageux. Dans un tube en verre placé sur une grille à analyse, on met du bore amorphe, sans le tasser, puis on y fait arriver un courant d'hydrogène sec, et on chauffe le tube jusqu'à ce que toute humidité soit expulsée du bore et du tube qui le contient. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène, puis, ouvrant le tube aux deux extrémités pendant quelques instants, ce qui permet à la majeure partie de l'hydrogène de s'échapper, on fait arriver un courant de chlore sec et pur. La réaction a lieu avec dégagement de chaleur et les vapeurs de chlorure de bore sont condensées dans un tube en Y entouré d'un mélange réfrigérant. On élimine le chlore libre en agitant avec du mercure le produit de la condensation, puis on distille à nouveau.

Le chlorure de bore se produit encore dans un certain nombre de circonstances. D'après Wöhler et Deville⁽⁷⁸⁾, il se forme, quand on chauffe le bore amorphe soit dans un courant de gaz chlorhydrique, soit avec certains chlorures comme ceux de mercure, de plomb ou d'argent. Gustavson⁽⁷⁹⁾ l'obtint en chauffant pendant 3 ou 4 jours à 150° un mélange intime d'anhydride borique pulvérisé et de perchlorure de phosphore. Moissan et Williams ont indiqué qu'il se formait dans l'action du chlore sur le borure de calcium.

Propriétés. — Le chlorure de bore est un liquide incolore, mobile, très réfringent et fumant à l'air; il est très dilatable. Sa densité à 0° est 1,4558 (Ghira)⁽⁸⁰⁾ et, à 17°, 1,35 (Wöhler et Deville)⁽⁷⁸⁾. Ce liquide entre en ébullition à 17° (Wöhler et Deville)⁽⁷⁸⁾, à 18°,23 (Regnault)⁽⁸¹⁾. Ce dernier chiffre a été déduit par Regnault de la mesure de la tension de vapeur de ce composé à différentes températures et dont voici quelques valeurs :

Température.	Tension de vapeur.	Température.	Tension de vapeur.	Température.	Tension de vapeur.
— 30°	98 ^{mm} ,25	+ 10°	562,94	+ 50°	2042,25
— 20°	159 ^{mm} ,46	+ 20°	807,50	+ 60°	2658,52
— 10°	250 ^{mm} ,54	+ 30°	1127,50	+ 70°	3392,12
0°	381 ^{mm} ,52	+ 40°	1535,25	+ 80°	4248,28

De toutes les mesures qu'il a effectuées, Regnault⁽⁸²⁾ a déduit une

Chem. Pogg. 2-147-1824. — (78) DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-31-436-1826. — (79) GUSTAVSON. Z. chem. Ph. Math. (2)-6-521-1870. — (80) GHIRA. Z. ph. Chem. 12-768-1893. — (81) REGNAULT. Mém. Ac. Sc. (2)-26-658-1862. — (82) REGNAULT. Mém. Ac. Sc. (2)-26-479-1862. —

formule donnant la tension F de la vapeur à la température $T = t - 27$ et qui est la suivante :

$$\log F = 4,8139298 - 2,7690545 \alpha' + 0,0120096 \beta'$$

avec $\log \alpha = 1,9965575$ $\log \beta = 1,9770709$

C'est avec cette formule qu'ont été calculées les valeurs ci-dessus.

La densité de vapeur du chlorure de bore a été trouvée égale à 4,065 (Wöhler et Deville) ⁽⁸⁸⁾. D'après Troost et Hautefeuille ⁽⁸⁵⁾, la chaleur de formation du chlorure de bore est 104 000^{cal}.

Moissan a démontré que chaque bulle de fluor qui pénètre dans le chlorure de bore produit avec flamme un dégagement de fluorure de bore.

D'après Gustavson ⁽⁷⁹⁾ le chlorure de bore peut être distillé sans altération sur le sodium et il résiste jusqu'à 150° à l'action de ce métal; il est sans action sur la poudre de zinc à 200° et sur le soufre à 250°.

Il est décomposé par l'eau et, lorsque cette dernière est en excès, on obtient de l'acide chlorhydrique et de l'acide borique. Cette réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur de 79 200^{cal} (Troost et Hautefeuille) ⁽⁸⁵⁾. Si l'on ne fait intervenir qu'une petite quantité d'eau, il se formerait, d'après Dumas, un composé solide, un hydrate de chlorure de bore, ou, plus vraisemblablement, un oxychlorure qui est réduit, quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène, en acide chlorhydrique et acide borique.

Le chlorure de bore réagit à 120° sur l'anhydride sulfurique en formant du chlorure de sulfuryle. Il réagit de même facilement sur tous les composés organiques qui renferment les groupements OH ou AzH².

On connaît un assez grand nombre de produits d'addition correspondant au chlorure de bore. Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans du chlorure de bore, il y a dégagement d'une grande quantité de chaleur et formation d'une masse blanche 2BCl³, 3AzH³, sublimable sans décomposition, mais décomposable par l'eau en chlorhydrate et borate d'ammoniaque [Berzélius ⁽⁷⁷⁾, Martius ⁽⁸⁴⁾].

D'après Joannis ⁽⁸⁵⁾ la réaction du gaz ammoniac sur le chlorure de bore serait tout autre. Si l'on fait arriver, dans de l'ammoniaque liquéfié, un courant d'hydrogène chargé de vapeurs de chlorure de bore, on obtient un mélange de chlorure d'ammonium ammoniacal AzH⁴Cl, 3AzH³ et d'amidure de bore B(AzH²)²; si la réaction entre les deux corps a lieu à 0°, ce dernier est accompagné de chlorure d'ammonium simple et, au-dessus de 0°, l'amidure de bore serait remplacé par de l'imidure de bore B²(AzH)⁵.

D'après Besson ⁽⁷⁰⁾, le phosphore d'hydrogène est absorbé par le chlorure de bore : la combinaison BCl³, PH³ est une masse blanche solide facilement décomposable et qui donne avec le gaz ammoniac, à 80°, une nouvelle combinaison (BCl³)² (AzH³)⁹.

Le chlorure de bore a une grande tendance à former des combinaisons doubles avec d'autres chlorures.

⁽⁸⁵⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5)-9-70-1876. — ⁽⁸⁴⁾ MARTIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 109-80-1859. — ⁽⁸⁸⁾ JOANNIS. C. R. 135-1106-1902. — ⁽⁸⁶⁾ GEUTHER. J. prakt. Chem.

Geuther ⁽⁸⁶⁾ a décrit une combinaison $\text{BCl}^3, \text{AzOCl}$, obtenue par l'action du chlorure de bore sur le peroxyde d'azote; c'est un corps solide, jaune, fusible à $25^{\circ}\text{-}24^{\circ}$ et décomposable par l'eau en acides borique, chlorhydrique et azotique.

Gustavson ⁽⁸⁷⁾ a obtenu une autre combinaison cristallisée $\text{BCl}^3, \text{POCl}^3$, qui se forme soit quand on fait passer de la vapeur de chlorure de bore dans l'oxychlorure de phosphore, soit quand on chauffe, à $150^{\circ}\text{-}200^{\circ}$, un mélange d'anhydride borique et d'oxychlorure de phosphore, ou bien encore d'anhydride phosphorique et de chlorure de bore. Ce composé, fusible à 75° , se décompose par sublimation en chlorure de bore et oxychlorure de phosphore; par l'eau ou au contact de l'air humide, il se transforme en acides chlorhydrique, borique et phosphorique.

OXYCHLORURES DE BORE

Deux oxychlorures de bore ont été décrits, correspondant aux formules BOCl et BOCl^3 .

Le composé BOCl a été obtenu par Gustavson ⁽⁷⁹⁾ en chauffant à 150° le chlorure de bore avec l'anhydride borique. C'est un solide, blanc, gélatineux qui, à une température élevée, se dédouble en anhydride borique et chlorure de bore.

L'oxychlorure BOCl^3 se formerait, d'après Counciler ⁽⁸⁸⁾, comme produit secondaire dans la préparation du chlorure de bore par l'action du chlore sur un mélange d'anhydride borique et de charbon. Il le décrit comme un liquide jaune verdâtre, mais les conditions dans lesquelles cet oxychlorure prendrait naissance ne sont pas très bien déterminées. Counciler aurait obtenu les meilleurs résultats en employant relativement peu de charbon et un courant assez rapide de chlore. Lorenz ⁽⁸⁹⁾ n'aurait pu réussir à préparer cet oxychlorure. Michaelis et Becker ⁽⁹⁰⁾ n'ont pu obtenir d'oxychlorure de bore ni par l'action de l'ozone sur le chlorure de bore, ni en soumettant à l'action d'une série d'étincelles électriques un mélange d'oxygène et de vapeurs de chlorure de bore.

BROMURE DE BORE $\text{BBr}^3 = 250,88$ (B : 4,58; Br : 95,62)

Préparation. — Le bromure de bore a été obtenu pour la première fois par Poggiale ⁽⁹¹⁾ en faisant réagir la vapeur de brome sur un mélange d'anhydride borique et de charbon chauffé à la température du rouge, mais Poggiale ne réussit pas à le condenser à l'état liquide. Wöhler et Deville ⁽⁵⁸⁾ l'obtinrent sous cette forme par un procédé analogue à celui utilisé par eux pour le chlorure; le bore, desséché d'abord dans un courant d'hydrogène, est attaqué par la vapeur de brome, et les vapeurs de bromure de bore viennent se condenser dans un récipient fortement

(2)-8-357-1874. — ⁽⁸⁷⁾ GUSTAVSON. Z. chem. Ph. Math. (2)-7-417-1871. — ⁽⁸⁸⁾ COUNCLER. J. prakt. Chem. (2)-18-599-1878. — ⁽⁸⁹⁾ LORENZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 247-226-1888. — ⁽⁹⁰⁾ MICHAELIS et BECKER. Ber. Chem. Gesell. 14-914-1881. — ⁽⁹¹⁾ POGGIALE. C. R. 22-124-

refroidi, puis on se débarrasse de l'excès de brome par digestion sur le mercure et finalement on rectifie par distillation. Gustavson ⁽⁹²⁾ a obtenu aussi du bromure de bore en soumettant à l'action de la chaleur un mélange d'anhydride borique et de tribromure de phosphore.

Propriétés. — Le bromure de bore est un liquide incolore, très mobile, d'une densité de 2,69 et bouillant à 90°,5 sous la pression ordinaire (Wöhler et Deville) ⁽³⁸⁾; Ghira ⁽⁸⁰⁾ donne 2,649 pour sa densité à 0°. Soumis à l'action du mélange réfrigérant d'acétone et d'anhydride carbonique, il se solidifie sous forme d'une masse incolore fusible à —44° (H. Gautier) ⁽⁹³⁾. Sa densité de vapeur à 195° est 8,78 (Wöhler et Deville) ⁽³⁸⁾; Poggiale ⁽⁹¹⁾ avait donné 8,46.

Le bromure de bore répand à l'air humide des fumées blanches dues à sa décomposition, au contact de l'eau, en acides borique et bromhydrique. Il forme avec le gaz ammoniac sec un composé blanc que l'eau dédouble en bromhydrate et borate d'ammoniaque (Nicklès) ⁽⁹⁴⁾. D'après Besson ⁽⁹⁵⁾, cette combinaison, qui ne se forme qu'à 0°, correspond à la formule $BBr^5, 4AzH^3$. A —10° le gaz ammoniac forme avec les bromures de bore de l'imidure $B^2(AzH)^2$ et du bromure d'ammonium ammoniacal (Joannis) ^(96 a).

Le bromure de bore forme avec le phosphure d'hydrogène le composé BBr^5, PH^3 . C'est un corps solide, blanc, très altérable à l'air où il ne tarde pas à s'enflammer. Soumis à l'action de la chaleur, vers 500°, dans un courant d'hydrogène, il se décompose en phosphure de bore et acide bromhydrique (Besson) ⁽⁹⁶⁾.

Le bromure de bore donne un certain nombre de combinaisons moléculaires avec les dérivés halogénés du phosphore.

La combinaison $PCl^3, 2BBr^3$, qui s'obtient par union des corps constituants, forme des cristaux incolores sublimables à partir de 40°, fusibles à 58° en un liquide incolore, non volatil sans décomposition. Comme les corps qui le forment, il est destructible par l'eau et absorbe le gaz ammoniac avec un vif dégagement de chaleur (Tarible) ⁽⁹⁷⁾.

Le composé $PCl^3, 2BBr^3$, que l'on ne peut obtenir par union directe de ses constituants à la température ordinaire, se forme lorsqu'on chauffe un mélange de ceux-ci en tubes scellés à 150°. Ce sont des cristaux incolores sublimables à partir de 100° et fusibles à 151°. Ses propriétés chimiques sont celles de ses constituants (Tarible) ⁽⁹⁸⁾.

Les combinaisons PBr^3, BBr^3 et PBr^5, BBr^3 se forment lorsque l'on met en présence des solutions sulfocarboniques de leurs constituants. L'évaporation du dissolvant les fournit à l'état cristallisé. Ces corps sont décomposés à froid par l'eau, le chlore et le gaz ammoniac (Tarible) ⁽⁹⁸⁾.

Le composé $P^2I^4, 2BBr^3$ s'obtient soit en faisant réagir l'une sur l'autre des solutions sulfocarboniques de biiodure de phosphore et de bromure

1846. — ⁽⁹²⁾ GUSTAVSON. Ber. Chem. Gesell. 2-661-1869. — ⁽⁹³⁾ H. GAUTIER. An. Ch. Ph. (7) 18-374-1899. — ⁽⁹⁴⁾ NICKLÈS. C. R. 60-800-1865. — ⁽⁹⁵⁾ BESSON. C. R. 114-542-1892. — ^(96 a) JOANNIS. C. R. 139-364-1904. — ⁽⁹⁶⁾ BESSON. C. R. 113-78-1891. — ⁽⁹⁷⁾ TARIBLE. C. R.

de bore, soit en chauffant en tubes scellés un mélange de bromure de bore et de triiodure de phosphore. Il forme des cristaux jaune d'or qui commencent à perdre de l'iode à 150° et fondent, en se décomposant partiellement, vers 145°. Il est décomposable par l'eau et le chlore; il absorbe le gaz ammoniac en donnant une poudre blanche amorphe (Tarible) ⁽⁹⁸⁾.

De même que l'ammoniac et le phosphure d'hydrogène, l'arséniure d'hydrogène peut se combiner au bromure de bore. A. Stock ⁽¹⁰⁰⁾ a obtenu le composé BBr^3 , AsH^3 en faisant tomber goutte à goutte du bromure de bore dans de l'arséniure d'hydrogène maintenu liquide dans une atmosphère d'hydrogène et refroidi à -80° ou -100° au moyen d'air liquide. C'est une masse blanche amorphe très altérable à l'air et pouvant s'y enflammer spontanément; dans l'oxygène pur, l'inflammation a lieu même à -50° . Déjà à 0° la combinaison se dissocie lentement en ses éléments; à l'obscurité, en quelques semaines, elle se décompose intégralement en bromure de bore, arsenic et hydrogène. Le chlore sec donne lieu à une réaction violente, le composé s'enflamme et le produit solide de la réaction paraît être une combinaison de chlorure d'arsenic et de chlorure de bore. L'eau le décompose avec rapidité et l'acide azotique l'oxyde violemment.

D'après Tarible ⁽⁹⁹⁾, les chlorures d'arsenic et d'antimoine se transforment en bromures au contact du bromure de bore, mais ne contractent pas de combinaisons avec ce dernier; les bromures d'arsenic et d'antimoine ne forment pas non plus de combinaisons doubles.

• IODURE DE BORE

Wöhler et Deville ⁽⁹⁸⁾ n'ont pu réussir à obtenir de combinaison du bore et de l'iode, pas plus par union directe des éléments qu'en soumettant à l'action de la chaleur un mélange de bore et d'iodure d'argent. L'iodure de bore BI^3 a été isolé par Moissan ⁽¹⁰¹⁾ qui a pu l'obtenir par différentes réactions : 1° par l'action de l'acide iodhydrique gazeux sur la vapeur de chlorure de bore, à haute température; 2° par l'action de la vapeur d'iode sur le bore amorphe de Wöhler et Deville, à une température de 700 à 800°; 3° par l'action, à haute température, de l'acide iodhydrique gazeux sur ce même bore impur. Cette dernière réaction est celle qui fournit le meilleur procédé de préparation.

Le bore amorphe de Wöhler et Deville est séché à 200°, au bain d'huile, dans un courant d'hydrogène. Lorsqu'il est refroidi, on le place dans un tube en verre de Bohême, où l'on dirige alors un courant de gaz iodhydrique séché avec soin sur de l'iodure de calcium poreux. Le tube de verre, muni d'une allonge à son autre extrémité, est disposé sur une grille à analyse, et maintenu à une température voisine de son point de ramollissement. Dans ces conditions, on recueille dans l'allonge un produit cristallisé et coloré en rouge par de l'iode; on dissout ces cristaux dans du sulfure de carbone, on agite la solution avec du mercure et, après

132-83-1901. — ⁽⁹⁸⁾ TARIBLE. C. R. 116-1521-1895. — ⁽⁹⁹⁾ TARIBLE. C. R. 132-204-1901. — ⁽¹⁰⁰⁾ A. Stock. Ber. Chem. Gesell. 34-949-1901. — ⁽¹⁰¹⁾ MOISSAN. C. R. 112-717-1891. — ⁽¹⁰²⁾ MOIS-

séparation de l'iodure de mercure, on fait évaporer le dissolvant qui abandonne l'iodure de bore cristallisé.

Il est à remarquer que le bore amorphe pur de Moissan⁽¹⁰²⁾ ne peut être utilisé dans cette préparation et que, par conséquent, c'est un des borures que contient le produit de Wöhler et Deville qui donne naissance à la réaction.

Le triiodure de bore se présente en lamelles nacrées transparentes, incolores, mais très facilement altérables par la lumière. L'iodure de bore fond à 45° et distille sans décomposition à 210°. Il est soluble dans le sulfure de carbone, dans le tétrachlorure de carbone, dans la benzine et dans un grand nombre de liquides organiques.

Au contact de l'eau, ou simplement de l'air humide, il se décompose en acides iodhydrique et borique. L'hydrogène est sans action, même au rouge. L'iodure de bore brûle dans l'oxygène en fournissant de l'iode et de l'anhydride borique. Le soufre fondu l'attaque en mettant l'iode en liberté. Le phosphore, dès la température ordinaire, donne lieu à une violente réaction. Cet iodure peut être distillé sans décomposition sur du sodium, mais, au rouge, le métal alcalin l'attaque énergiquement. Le magnésium se comporte de même et, quant à l'argent, il est sans action, même à 500° (Moissan).

D'après Besson⁽⁹⁸⁾, l'iodure de bore donne avec le gaz ammoniac un corps solide blanc amorphe dont la composition est représentée par la formule $BI^3, 5AzII^3$.

ANHYDRIDE BORIQUE $B^2O^3 = 70$ (B : 31,43; O : 68,57)

Préparation. — L'anhydride borique est la seule combinaison connue du bore et de l'oxygène. Il se forme lorsque le bore brûle à l'air ou dans l'oxygène, mais, pour le préparer, le procédé le plus pratique consiste à chauffer au rouge l'acide borique qui, dans ces conditions, perd facilement tout son hydrogène à l'état d'eau.

Propriétés physiques. — L'anhydride borique est une masse vitreuse incolore. D'après Le Royer et Dumas⁽¹⁰³⁾, sa densité à 4° est 1,83; d'après Ditte⁽¹⁰⁴⁾, cette densité serait de 1,8766 à 0°, 1,8476 à 12°, 1,6988 à 80° et, par suite, le coefficient de dilatation de l'anhydride borique entre 12° et 80° serait 0,001508.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond en prenant l'état pâteux comme le verre et, à cet état intermédiaire, peut être étiré en fils très fins. Il est très long à se déshydrater complètement. D'après Carnelley⁽¹⁰⁵⁾, sa température de fusion peut être évaluée à 577°. De même que le verre, il est susceptible de subir la trempe et cela d'une manière très marquée. Si l'on coule de l'anhydride borique fondu sur une plaque métallique froide, on obtient des plaques dont la face inférieure est trempée, et, par suite,

SAN. AN. CH. PH. (7)-6-314-1895. — ⁽¹⁰³⁾ LE ROYER et DUMAS. J. Ph. Ch. Nat. 92-405-1821. — ⁽¹⁰⁴⁾ DITTE. AN. CH. PH. (5)-13-67-1878. — ⁽¹⁰⁵⁾ CARNELLEY. J. Chem. Soc. 33-278-1878. —

plus dilatée que la face supérieure, pour laquelle le refroidissement a été plus lent; il en résulte une flexion de ces plaques, qui est souvent assez grande pour en déterminer la rupture et la projection en éclats. L'anhydride borique n'est volatil qu'à une température élevée, celle que l'on obtient aux points les plus chauds des fours à porcelaine (Ebelmen) ⁽¹⁰⁶⁾. Il est facilement volatilisé au four électrique (Moissan).

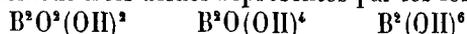
La chaleur spécifique de l'anhydride borique entre 16° et 98° est 0,2574 (Regnault) ⁽¹⁰⁷⁾ et sa chaleur moléculaire de formation 317 200^{cal} (Troost et Hautefeuille) ⁽⁸³⁾. D'après Lapschin et Tichanowitsch ⁽¹⁰⁸⁾, sa résistance électrique est considérable.

Propriétés chimiques. — L'anhydride borique, au contact du fluor, devient incandescent en donnant du fluorure de bore et de l'oxygène (Moissan). Il est réduit par le potassium, le sodium, le calcium, l'aluminium et le magnésium; il ne l'est pas par le phosphore. Le carbone ne le réduit qu'à la température du four électrique; mais, à moins haute température, l'anhydride borique est réduit également par celui-ci s'il se trouve en présence de chlore, de brome, d'azote ou de vapeurs de sulfure de carbone. C'est un corps très avide d'eau, et qui, en s'y combinant, donne lieu à un fort dégagement de chaleur: la chaleur de combinaison d'une molécule d'anhydride borique avec une molécule d'eau est 12 509^{cal} (Ditte) ⁽¹⁰⁴⁾. Parmi les hydracides, l'acide fluorhydrique est le seul à l'attaquer; il y a formation d'eau et de fluorure de bore. Chauffé avec les fluorures métalliques, il donne du fluorure de bore et un oxyde cristallisé (Deville et Caron) ⁽¹⁰⁰⁾.

Sous l'influence de la chaleur, il dissout un certain nombre d'oxydes métalliques. Les oxydes des métaux alcalins se dissolvent facilement; ceux des métaux alcalino-terreux, ainsi que ceux de magnésium, de zinc, de manganèse, de plomb, se dissolvent difficilement. Les oxydes de chrome, fer, nickel, cobalt et cuivre y sont tout à fait insolubles à moins que l'on opère en présence d'une petite quantité d'oxyde alcalin, auquel cas on obtient des verres transparents et colorés comme ceux que fournit le borax avec les mêmes oxydes (Burgess et Holt) ⁽¹¹⁰⁾.

A une température élevée, il met en liberté la plupart des anhydrides des sels en se transformant lui-même en borate; c'est ainsi qu'il décompose les sulfates, azotates, carbonates.

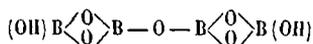
Acides boriqes. — A l'anhydride borique B²O³ peuvent correspondre théoriquement trois acides représentés par les formules



Mais, de ces trois acides, le premier et le dernier seuls sont connus; ce sont: l'acide borique ordinaire, ou acide orthoborique B²O³H³, et l'acide métaborique B²O²H, qui se forme par déshydratation du précédent. En

⁽¹⁰⁶⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (3)-22-211-1848. — ⁽¹⁰⁷⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-1-129-1841. — ⁽¹⁰⁸⁾ LAPSCHIN et TICHANOWITSCH. Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg 4-81-1862. — ⁽¹⁰⁹⁾ DEVILLE et CARON. C. R. 46-764-1858. — ⁽¹¹⁰⁾ BURGESS et HOLT. Proc.

dehors de ces deux acides, l'étude des nombreux borates connus conduit à admettre l'existence d'un certain nombre d'acides polyboriques qui dériveraient de la condensation de deux ou plusieurs molécules d'acide orthoborique avec élimination de molécules d'eau. On conçoit ainsi l'existence d'acides di-, tri-, tétraboriques. Ces acides n'ont pas, en général, été isolés à l'état libre, sauf un acide de formule $B^4O^9H^6 = 2B^2O^3, 5H^2O$, signalé par Berzélius ⁽¹¹¹⁾ et l'acide tétraborique proprement dit, désigné souvent sous le nom d'acide pyroborique, auquel Zulkowski ⁽¹¹¹⁾ assigne la formule de constitution suivante :



La tribasicité de l'acide borique ordinaire a été mise hors de doute par l'étude des combinaisons organiques qu'est susceptible de former cet acide, principalement des éthers triméthylque et triéthylque obtenus par Ebelmen et Bouquet ⁽¹¹²⁾, et étudiés plus tard par Gasselin ⁽¹¹³⁾, en même temps que par la préparation, à l'état pur et cristallisé, d'un certain nombre de borates trimétalliques, tels que ceux d'Ebelmen ⁽¹¹⁴⁾ et d'Ouvrard ⁽¹¹⁵⁾.

Quant aux acides polyboriques, dont un grand nombre de chimistes regardent l'existence comme probable, en admettant que le bore a la même tendance que le carbone à former des molécules plus ou moins complexes, il faut bien retenir que l'on ne connaît pas d'expériences bien nettes établissant leur existence d'une manière indiscutable et, d'après Le Chatelier ⁽¹¹⁶⁾, il n'existerait que quatre types de borates répondant aux formules :



où M représente un métal monovalent. Le borax, qui ne perd son eau de cristallisation que vers 150°, renfermerait de l'hydrogène basique et devrait être représenté par la formule $BO^2Na^+2H^+$.

Les acides boriques connus sont des acides faibles, et leurs sels sont facilement décomposés par réaction avec d'autres acides. Ces acides boriques ne se distinguent les uns des autres qu'à l'état solide; Kahlenberg et Schreiner ⁽¹¹⁷⁾ ont en effet montré que, si l'on dissout dans l'eau des quantités d'acides méta-, pyro- et orthoboriques proportionnelles à leur poids moléculaire, le point de solidification des trois solutions est le même. Un grand nombre de borates, même les borates alcalins, sont décomposés par l'eau et quelques-uns d'entre eux se convertissent en carbonates sous l'influence de l'acide carbonique contenu dans l'air humide. Certains borates se combinent facilement à l'acide borique pour former des sels acides, mais ces sels, quoique contenant un excès d'acide borique, présentent généralement une réaction alcaline au tournesol.

Chem. Soc. 19-221-1903. — ⁽¹¹¹⁾ ZULKOWSKI. Chem. Centr. Bl. (5)-7-1041-1900. — ⁽¹¹²⁾ EBELMEN et BOUQUET. An. Ch. Ph. (3)-17-54-1846. — ⁽¹¹³⁾ GASSELIN. An. Ch. Ph. (7)-3-17-1894. — ⁽¹¹⁴⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (3)-33-50-1851. — ⁽¹¹⁵⁾ OUVRARD. C. R. 130-172 et 335-1900. — ⁽¹¹⁶⁾ LE CHATELIER. C. R. 113-1034-1891. — ⁽¹¹⁷⁾ KAHLENBERG et SCHREINER. Z. ph. Chem. 20-586-

D'après Thomsen⁽¹¹⁸⁾, la mesure des chaleurs de formation des borates prouve que l'acide obtenu en dissolvant l'anhydride borique dans l'eau est un acide bibasique; les chiffres que ce savant indique sont les suivants :



Il en résulterait que le borate de sodium normal aurait pour formule $\text{B}^2\text{O}^3\text{Na}^2$. L'addition d'acide borique à ce sel est accompagnée d'un dégagement de chaleur.



Comme nous le disions plus haut, il doit se former des sels acides dans ces conditions, mais cependant la réaction de la solution reste alcaline.

ACIDE ORTHOBORIQUE $\text{BO}^2\text{H}^3 = 62,03$ (B : 17,75; O : 77,39; H : 4,88)

Historique. — L'acide orthoborique, ou acide borique ordinaire, a été extrait du borax, en 1702, par Homberg et fut désigné, pendant tout le XVIII^e siècle, sous le nom de *sel sédatif de Homberg*. En 1774, Franz Höfer, pharmacien de Florence, découvrit la présence de l'acide borique dans l'eau des *lagoni* du Monte Rotondo, en Toscane, et, en 1815, une usine fut installée sur place pour extraire l'acide borique de ces eaux, mais l'entreprise ne donna que des résultats assez médiocres, en raison du prix élevé de la vapeur nécessaire à l'évaporation. L'exploitation de ces lagoni ne devint florissante qu'à partir du jour où de Larderel eut l'idée d'utiliser, à l'évaporation des solutions d'acide borique, la chaleur dégagée par les jets de vapeurs, ou *soffioni*, qui cèdent leur acide borique à l'eau des lagoni.

Jusque vers 1860, l'acide borique de Toscane était à peu près le seul que l'on rencontrât sur les marchés européens; mais, depuis cette époque, la découverte d'un certain nombre de gisements de nouveaux composés borifères est venu imposer à l'industrie de l'acide borique des transformations très marquées. Parmi ces nouveaux minerais, nous citerons les *natroborocalcites* du Pérou, du Chili et de la Bolivie, désignés dans le commerce sous le nom de *Tiza*; le borax de la Californie; le borate de calcium hydraté de l'Asie Mineure, et la *boracite* de Stassfurt.

Préparation. — L'acide borique est un produit industriel dont les sources principales sont actuellement les soffioni de la Toscane, le borate de calcium de l'Asie Mineure et les autres borates dont nous venons de parler.

Exploitation des soffioni. — Les vapeurs qui forment ces jets gazeux ont une température de 90° à 120° et ne renferment que des traces d'acide borique. Pour en retirer cet acide, on construit des bassins en maçonnerie, ou lagoni artificiels, autour des crevassés qui donnent issue

1896. — (118) THOMSEN. Thermochemische Untersuchungen, Leipzig 1-206-1882. — (119) PAVEN.

aux vapeurs et l'on fait arriver dans ces lagoni de l'eau provenant d'une source quelconque. Un certain nombre de lagoni sont échelonnés sur le flanc de la colline, de manière que le liquide puisse couler successivement d'un lagone dans celui qui se trouve immédiatement au-dessous et dans les appareils situés plus bas où se continue l'exploitation. On laisse les vapeurs traverser pendant un certain temps l'eau froide du lagone ; celles-ci y abandonnent leur acide borique et en élèvent la température. L'eau du lagone est alors envoyée dans le lagone inférieur, et ainsi de suite, en s'arrangeant de façon que, quand le liquide atteint le lagone le plus bas, la température de l'eau soit portée à l'ébullition. Elle contient alors environ 2 pour 100 d'acide borique et la saturation ne peut être poussée plus loin parce que la vapeur d'eau entraîne alors l'acide borique.

L'eau du lagone tient en suspension des matières boueuses, et, avant de la soumettre à l'évaporation, on la laisse séjourner quelque temps dans des réservoirs en maçonnerie où les boues se déposent. De ces clarificateurs la solution claire s'écoule lentement sur une plaque en plomb, de 100 mètres de longueur environ et de 2 mètres de large, légèrement inclinée et présentant des cannelures destinées à augmenter encore la surface d'évaporation. Cette plaque est disposée sur des traverses en fer au-dessus d'une chambre en maçonnerie où viennent déboucher des soffioni qui fournissent la chaleur nécessaire à l'évaporation. La température de la plaque ne dépasse pas 50° à 60°; on évite ainsi l'entraînement de l'acide par la vapeur d'eau, lequel est très notable au-dessus de cette température ; cette disposition permet d'évaporer jusqu'à 20 000 litres d'eau par vingt-quatre heures.

Du point le plus bas de la plaque métallique, le liquide tombe dans une chaudière rectangulaire chauffée également par des soffioni trop peu importants pour être exploités; la concentration s'y continue jusqu'à 10°B. On envoie alors la solution dans des cuiviers en bois, où l'acide borique cristallise ; l'eau mère est soumise à une nouvelle évaporation.

L'acide borique, ainsi obtenu, est égoutté et desséché à l'étuve. D'après Payen⁽¹¹⁹⁾, il contient de 18 à 25 pour 100 d'impuretés, et, d'après Wittstein⁽¹²⁰⁾, un échantillon d'acide borique brut de Toscane aurait donné à l'analyse les résultats suivants :

Acide borique cristallisé.	76,494
Sulfate d'ammoniaque.	8,508
Sulfate de magnésie.	2,052
Sulfate de chaux.	1,018
Sulfate de soude.	0,917
Sulfate de potasse.	0,569
Sulfate de fer.	0,565
Sulfate d'alumine.	0,520
Sulfate de manganèse.	traces
Chlorhydrate d'ammoniaque.	0,298
Acide sulfurique combiné avec l'acide borique,	1,522
-Silice.	1,200
Eau de cristallisation des sels.	6,557
Matières organiques.	traces
	<hr/>
	100.000

Pour purifier l'acide borique brut, on le traite par le carbonate de sodium, qui le transforme en borax. Celui-ci est, à son tour, purifié par cristallisation, puis, pour en extraire l'acide borique, on en fait une solution dans l'eau bouillante et l'on y verse de l'acide chlorhydrique jusqu'à très léger excès; par refroidissement, l'acide borique cristallise. On chasse l'acide chlorhydrique dont les cristaux sont imprégnés en les maintenant quelque temps à 100°, puis on soumet l'acide à une nouvelle cristallisation dans l'eau pure.

C'est ainsi que l'on obtient l'acide borique *cristallisé*. Quant à l'acide *en paillettes*, il s'obtiendrait en mélangeant, à la solution d'acide borique, une petite quantité de matières protéiques; le tour de main consisterait dans le choix de ces matières, ainsi que dans les proportions ajoutées.

Traitement du borate de calcium. — La pandermite, finement pulvérisée, est mise en suspension dans l'eau et traitée par la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour mettre tout l'acide borique en liberté. Le mélange est remué au moyen d'un agitateur mécanique et l'on y dirige un courant de vapeur d'eau qui fait dissoudre l'acide borique en même temps qu'il permet d'obtenir un précipité de sulfate de calcium plus compact et, par suite, plus facile à séparer. Il faut d'ailleurs éviter de dépasser la température de 80°, pour ne pas perdre d'acide borique par entraînement. Le liquide clair, séparé par filtration du sulfate de calcium, est abandonné au refroidissement; il laisse déposer l'acide borique, que l'on purifie par cristallisation.

Au lieu d'acide sulfurique, on emploie souvent, pour décomposer le borate de calcium, une solution chaude d'acide chlorhydrique. L'acide borique se sépare par refroidissement; on le débarrasse de l'acide chlorhydrique entraîné et on le purifie, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Traitement des autres borates. — On a proposé, pour le traitement de ceux-ci, des méthodes assez variées.

D'après Gutzkow⁽¹²¹⁾, l'extraction de l'acide borique de la boronatrocalcite s'effectuerait de la façon suivante dans l'Amérique du Nord. On évapore le minerai, avec de l'acide sulfurique, dans des capsules en plomb, jusqu'à consistance de bouillie épaisse qu'on sort de l'appareil et qui durcit par refroidissement. On introduit alors la masse dans des cylindres en fonte qu'on porte au rouge et que l'on fait traverser par un courant de vapeur d'eau. Celle-ci entraîne l'acide borique qui vient se condenser dans des caisses doublées de plomb. On se débarrasse de l'acide sulfurique en faisant passer les vapeurs à travers une couche de coke disposée dans le haut du cylindre et qui convertit l'acide sulfurique en gaz sulfureux et oxygène.

Marquardt et Schulz⁽¹²²⁾ traitent les boronatrocalcites par une solution aqueuse de bisulfite de sodium; dans ces conditions, tout l'acide borique

Ann. Ch. Ph. (5)-1-247-1841. — (120) WITTSTEIN. Rep. für Pharm. 72-145-1840. — (121) GUTZKOW. Jahresb. Techn. 20-457-1874. — (122) MARQUARDT et SCHULZ. Z. angew. Chem. 8-385-

se dissout sous forme d'un borate $2\text{Na}^2\text{O}, 5\text{B}^2\text{O}^3$, tandis que la chaux se précipite à l'état de sulfite de calcium. Le bisulfite de calcium se comporte comme celui de sodium, mais fournit un borate de sodium plus acide $\text{Na}^2\text{O}, 5\text{B}^2\text{O}^3$. L'acide borique est ensuite extrait de ces borates de sodium au moyen de l'acide chlorhydrique.

Le même traitement peut être appliqué à la pandermite et si, avec celle-ci, on emploie le bisulfite de calcium on obtient immédiatement l'acide borique.

Chenal et Douilhet ⁽¹²⁵⁾ attaquent à l'ébullition les borates calcinés par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque : il se forme des chlorures alcalins et alcalino-terreux, de l'acide borique et de l'ammoniaque qui se dégage. Mais au fur et à mesure que l'acide borique se concentre dans le liquide, il tend, par une réaction inverse, à régénérer le borate primitif ; on évite cet inconvénient en décantant à chaud une partie du liquide, le faisant refroidir pour en extraire l'acide borique et renvoyant l'eau mère sur les borates ; dans ces conditions, l'acide borique ne peut réagir ni sur les chlorures formés, ni sur le chlorhydrate d'ammoniaque restant.

Pour extraire l'acide borique de la boracite et de la pandermite, Clifton Moore ⁽¹²⁶⁾ propose le procédé suivant. Le borate, finement pulvérisé, est mis en suspension dans de l'eau maintenue à une température de 60 à 80° et l'on y dirige un courant de chlore. On obtient ainsi un mélange de chlorure et de chlorate de magnésium ou de calcium, en même temps que l'acide borique se dissout. Par refroidissement, l'acide borique se dépose et on le purifie par cristallisation ; en concentrant et en refroidissant à nouveau, on extrait encore de l'acide borique, puis la solution est alors traitée pour l'extraction des chlorates.

Propriétés. — L'acide borique se présente sous la forme de cristaux incolores appartenant au système triclinique d'après Miller ⁽¹²⁵⁾, au système monoclinique d'après Kenngott ⁽¹²⁶⁾. Stolba ⁽¹²⁷⁾ donne 1,454 pour la densité des cristaux à 15° et Ditte ⁽¹⁰⁴⁾ a trouvé, aux différentes températures, les valeurs suivantes :

Température.	Densité.	Température.	Densité.
0°	1,5463	60°	1,4165
12°	1,5172	80°	1,3828
14°	1,5128		

On peut déduire de ces chiffres, pour le coefficient de dilatation de l'acide borique, entre 12° et 80°, la valeur 0,0014785.

La solubilité de l'acide borique dans l'eau a été déterminée d'abord par Brandes et Firnhaber ⁽¹²⁸⁾, puis par Ditté ⁽¹⁰¹⁾.

1895. — ⁽¹²⁵⁾ CHENAL et DOUILHET. Brevets d'invention. Paris, n° 292 630-1899. — ⁽¹²⁶⁾ CLIFTON MOORE. Chem. Centr. Bl. (5)-4-547-1901. — ⁽¹²⁷⁾ MILLER. An. Ph. Chem. Pogg. 23-558-1851. — ⁽¹²⁸⁾ KENNGOTT. Sitz. Akad. Wien. 12-26-1854. — ⁽¹²⁹⁾ STOLBA. J. prakt. Chem. 90-457-1865. — ⁽¹³⁰⁾ BRANDES et FIRNHABER. Ar. Apot. 7-50-1824. — ⁽¹³¹⁾ THOMSEN. Thermochemische Untersuchungen. Leipzig. 3-196-1885. — ⁽¹³²⁾ HOOPER. Pharm. J. (3)-13-258-1882. —

D'APRÈS BRANDES ET FIRNHADER		D'APRÈS DITTE	
Température.	Poids d'acide borique dissous par 1 litre d'eau.	Température.	Poids d'acide borique dissous par 1 litre d'eau.
10°	39 ^{gr} ,0	0°	19 ^{gr} ,47
25°	67 ^{gr} ,20	12°	29 ^{gr} ,20
57°,5	79 ^{gr} ,00	20°	59 ^{gr} ,02
50°	98 ^{gr} ,40	40°	69 ^{gr} ,91
62°,5	163 ^{gr} ,40	62°	114 ^{gr} ,16
75°	211 ^{gr} ,50	80°	168 ^{gr} ,15
87°,5	281 ^{gr} ,70	102°	291 ^{gr} ,16
100°	356 ^{gr} ,70		

Ditte a déduit de ses expériences une formule empirique donnant, pour une température t , la quantité Q d'acide borique dissoute par 1 litre d'eau :

$$Q = 19,4 + 0,63636 t + 0,016608 t^2 - 0,00001604 t^3.$$

D'après Ditte (*loc. cit.*), la chaleur de dissolution moléculaire de l'acide orthoborique dans l'eau à 15° est de -5186^{cal} ,7; cette valeur correspond à la formation d'une solution à peu près saturée à 15°, soit environ 1^{mol} d'acide pour 100^{mol} d'eau. La dilution de cette solution n'entraîne qu'une très faible absorption de chaleur. D'après Thomsen ⁽¹³⁰⁾, la chaleur de dissolution moléculaire de l'acide dans 800^{mol} d'eau est de -5595^{cal} , nombre assez différent de celui donné par Ditte.

L'acide borique se dissout plus facilement dans l'acide chlorhydrique étendu que dans l'eau pure, mais il ne paraît pas exister de combinaison entre les deux acides.

L'acide borique se dissout également dans l'alcool ordinaire et dans un grand nombre d'alcools : Hooper ⁽¹³⁰⁾ a trouvé que 100 gr. de glycérine de densité 1,26 dissolvent, à 0°, 20^{gr}, à 20°, 28^{gr}, à 50°, 44^{gr}, à 100°, 73^{gr} d'acide borique. L'acide borique est également soluble dans un certain nombre d'huiles essentielles (Rose) ⁽¹³¹⁾, mais l'éther ordinaire n'en dissout que des traces.

L'acide borique est entraîné par la vapeur d'eau ainsi que par celle d'alcool. D'après de Koningh ⁽¹³²⁾, les solutions étendues d'acide borique peuvent perdre par évaporation la moitié de leur eau sans entraînement d'acide borique; l'entraînement ne commence que quand la solution est presque à sec. Quand on chauffe l'acide cristallisé de façon à lui faire perdre son eau de cristallisation, la vapeur de celle-ci entraîne de 10 à 15 pour 100 d'anhydride borique. Si l'on fait passer de la vapeur d'eau à travers des tubes, contenant de l'anhydride borique, chauffés soit à 110°, soit à 150°, et que l'on condense les vapeurs, on obtient dans le premier cas des cristaux d'acide orthoborique, dans le second de l'acide métaborique (Tchijewski) ⁽¹³³⁾.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'acide orthoborique cristallisé, celui-ci peut être porté jusqu'à 70° sans perdre d'eau; à 100°, il

⁽¹³¹⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 80-262-1850. — ⁽¹³²⁾ DE KONINGH. J. Am. Chem. Soc. 19-385-1897. — ⁽¹³³⁾ TCHIJEWSKI. B. Soc. Ch.-⁽²⁾42-324-1884. — ⁽¹³⁴⁾ MERZ. J. prakt. Chem.

se transforme en acide métaborique, à 160° on obtiendrait l'acide pyroborique et, au rouge, l'anhydride borique (Merz) ⁽¹⁵⁴⁾. Les acides méta- et pyroboriques se présentent sous forme de masses vitreuses amorphes.

Les solutions chaudes et concentrées d'acide borique dissolvent un certain nombre d'oxydes et de sulfures (Tissier) ⁽¹⁵⁵⁾; elles décomposent les carbonates alcalins et alcalino-terreux (Popp) ⁽¹⁵⁶⁾.

Caractères de l'acide borique et des borates. — Les solutions d'acide borique ne rougissent que faiblement le tournesol, elles colorent en rouge brun le papier de curcuma et la coloration passe au violet en présence de quelques gouttes d'ammoniaque. L'acide borique se dissout dans l'alcool et la solution brûle avec une flamme bordée de vert.

Un grand nombre de borates sont peu solubles dans l'eau, mais il n'en existe pas de complètement insolubles. Les borates peu solubles, tels que ceux d'argent et de mercure, sont facilement décomposables par l'eau. Ainsi une solution d'azotate d'argent qui, dans des conditions déterminées de température, donne avec une solution concentrée de borax un précipité blanc de borate d'argent, précipitera en brun si la solution de borax est étendue. Ceux qui sont très solubles, comme les borates alcalins, sont aussi décomposables, mais plus difficilement : ainsi une solution concentrée d'un borate alcalin rougit faiblement le tournesol ; mais, par addition d'une grande quantité d'eau, le tournesol passe au bleu.

Les solutions de borates alcalins absorbent l'acide sulfhydrique et l'anhydride carbonique, elles décomposent les sels ammoniacaux à l'ébullition. Tous les borates sont fusibles à une température plus ou moins élevée et se solidifient, par refroidissement, en masses ayant l'aspect d'un verre souvent coloré. Si l'on chauffe ces verres à des températures très élevées, ils se dissocient, perdent de l'anhydride borique et laissent un résidu d'oxyde cristallisé. L'acide borique des borates se caractérise le mieux par l'une des réactions suivantes : Un borate additionné d'acide chlorhydrique, jusqu'à réaction nettement acide, colore en rouge le papier de curcuma. En ajoutant à de l'alcool un mélange d'un borate et d'acide sulfurique concentré, on obtient un liquide qui brûle avec une flamme verte. Enfin, en chauffant un mélange d'un borate solide avec du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique, on obtient un fluorure de bore qui fume fortement à l'air et communique à la flamme d'un bec de Bunsen une belle coloration verte ; cette réaction très sensible peut se faire simplement, en introduisant, dans la flamme du bec, la boucle d'un fil de platine trempée dans le mélange de borate, de fluorure et d'acide.

Applications. — Les usages de l'acide borique sont très nombreux. On l'utilise comme antiseptique, on l'emploie en céramique pour faire des vernis de faïence, qu'il empêche de se fendiller ; il entre dans la composition de certains verres tels que le strass. Il est utilisé dans l'industrie des bougies stéariques et pour la soudure des métaux.

99-179-1866. — ⁽¹⁵⁵⁾ TISSIER. C. R. 39-192-1854. — ⁽¹⁵⁶⁾ POPP. An. Chem. Pharm. Lieb.

Acide perborique. — Étard (^{136 a}) a signalé un perborate de baryum $B^2 O^5 Ba$, $5 H^2 O$ dans l'action de l'acide borique sur le bioxyde de baryum hydraté. Melikoff et Pissarjewski (¹³⁷) ont obtenu un perborate de sodium par l'eau oxygénée sur une solution alcaline de borax. Ce perborate correspondrait à un acide $BO^2 H$ monobasique (¹³⁸). Jaubert (^{138 a}) a préparé le perborate $BO^5 Na$, $4 H^2 O$ par l'action du peroxyde de sodium sur l'acide borique. On obtient d'abord un sel $B^4 O^8 Na^3$, $10 H^2 O$ qui se dédouble en perborate et borate.

SULFURE DE BORE $B^2 S^5 = 118,18$ (B : 18,61; S : 81,39)

Le sulfure de bore prend naissance dans un certain nombre de circonstances. La combinaison directe du bore amorphe avec la vapeur de soufre donne lieu à la formation de sulfure de bore [Berzélius (⁷⁷), Moissan (¹³⁹)]; la réaction de l'acide sulfhydrique sur le bore chauffé au rouge [Wöhler et Deville (¹⁴⁰), Moissan (¹³⁹)] produit le même composé, lequel a été également obtenu par Fremy (¹⁴¹) en faisant réagir la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange, chauffé au rouge, d'anhydride borique et de charbon. On l'obtient encore par l'action de l'iode de bore sur le soufre et par l'action sur le bore soit du sulfure de carbone, soit de quelques sulfures (Moissan) (¹³⁹).

Parmi ces différentes réactions, celle qui convient le mieux pour la préparation du sulfure de bore pur consiste à faire agir l'acide sulfhydrique sur le bore pur; mais, pour obtenir ce composé absolument exempt soit de soufre libre, soit de pentasulfure de bore, soit d'acide borique, il faut prendre certaines précautions indiquées par H. Gautier (¹⁴²): il faut employer de l'acide sulfhydrique dilué d'un assez grand volume d'hydrogène, dessécher soigneusement ce mélange gazeux, maintenir toujours le bore en excès et recevoir le sulfure dans une cloche tubulée permettant de le faire passer, sans contact avec l'atmosphère, dans un flacon où il doit être conservé.

Ses propriétés ont été surtout étudiées par Moissan (¹³⁹). Le sulfure de bore forme de fines aiguilles blanches, fusibles à 510° et dont la densité est voisine de 1,55. Il est volatil sans décomposition dans un courant d'hydrogène.

L'hydrogène, même à la température du rouge blanc, ainsi que l'azote, le phosphore, le carbone et le silicium au rouge, sont sans action sur le sulfure de bore. Le sulfure de bore s'enflamme dans le chlore à froid, dans la vapeur de brome légèrement chauffée, dans l'oxygène au rouge sombre; dans ces conditions, chacun de ses éléments se transforme en chlorure, bromure ou oxyde. Le potassium, le sodium, le magnésium, l'aluminium donnent lieu à de vives décompositions au rouge sombre, tandis que le fer, le zinc, le cuivre, le mercure et l'argent sont sans

(suppl.) 8-10-1870. — (^{136 a}) ÉTARD. C. R. 91-951-1880. — (¹³⁷) MELIKOFF et PISSARJEWSKI. Ber. Chem. Gesell. 31-678 et 955-1898. — (¹³⁸) CONSTAN et BENNETT. Z. anorg. Chem. 25-265-1900. — (^{138 a}) JAUBERT. C. R. 139-796-1904. — (¹³⁹) MOISSAN. C. R. 115-203-1892.

action. L'eau décompose violemment le sulfure de bore à la température ordinaire avec formation d'acides borique et sulfhydrique.

Pentasulfure de bore B^2S^5 . — Ce composé, qui n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté parfaite, se forme, d'après Moissan ⁽¹⁴⁵⁾, quand on fait réagir, en solutions sulfocarboniques, l'iodure de bore sur le soufre en excès. Après un certain temps, la solution laisse déposer un corps blanc cristallisé très altérable, fusible à une température beaucoup plus élevée que le sulfure de bore, mais retenant toujours de 10 à 15 pour 100 d'iode dont il est très difficile de le débarrasser.

Sulfhydrate de sulfure de bore B^2S^3, II^2S . — Ce composé s'obtient en saturant d'acide sulfhydrique une solution sulfocarbonique de bromure de bore, évaporant dans le vide la solution et faisant cristalliser le résidu soit dans le sulfure de carbone, soit dans la benzine (Stock et Blix) ⁽¹⁴⁴⁾.

Ce sont des aiguilles blanches ayant une forte odeur d'acide sulfhydrique, solubles dans la benzine et le sulfure de carbone. Chauffé en tube scellé, le sulfhydrate de sulfure de bore commence à fondre à 120° et, à 140°, forme un liquide transparent qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline blanche. A l'air sec, il perd facilement de l'acide sulfhydrique, surtout sous l'influence de la chaleur et, à 300°, laisse rapidement un résidu de sulfure de bore.

Sulfure de bore ammoniacal $B^2S^3, 6AzII^3$. — Stock et Blix ⁽¹⁴⁴⁾ l'ont obtenu en faisant évaporer de l'ammoniaque liquide au contact du composé précédent B^2S^3, II^2S . Le résidu forme des cristaux d'un jaune intense, vraisemblablement identiques au produit signalé par Moissan ⁽¹³⁹⁾ dans la réaction du sulfure de bore sur le gaz ammoniac. Cette combinaison, chauffée à 120° dans un courant d'hydrogène ou de gaz ammoniac, se transforme en sulfure d'ammonium et imidure de bore $B^3(AzII)^5$, mais cette transformation moléculaire ne se produit qu'à chaud ⁽¹⁴⁸⁾.

Chlorosulfure de bore B^2S^3, BCl^3 . — Ce composé, bien cristallisé, a été obtenu par Stock et Blix ⁽¹⁴⁴⁾ par un procédé de tout point semblable à celui qui leur a fourni le bromosulfure.

Bromosulfure de bore B^2S^3, BBr^3 . — Il s'obtient en dissolvant le sulfhydrate de sulfure de bore dans un excès de bromure de bore et évaporant ensuite dans le vide. Ce sont des cristaux incolores, fusibles au-dessus de 100° et qui, par l'action d'une température plus élevée ou par une longue ébullition avec le sulfure de carbone, se dissocient en leurs constituants, bromure et sulfure de bore.

Acides borosulfuriques. — Ces composés doubles, dont l'existence n'est pas parfaitement démontrée, auraient été obtenus dans les conditions suivantes : Merz ⁽¹³⁴⁾ indique l'existence d'un composé

— ⁽¹⁴⁰⁾ WÖHLER et DEVILLE. *An. Ch. Ph.* (3)-52-90-1858. — ⁽¹⁴¹⁾ FREMY. *An. Ch. Ph.* (5)-33-319-1855. — ⁽¹⁴²⁾ H. GAUTIER. *An. Ch. Ph.* (7)-18-365-1899. — ⁽¹⁴³⁾ MOISSAN. *C. R.* 115-271-1892. — ⁽¹⁴⁴⁾ STOCK et BLIX. *Ber. Chem. Gesell.* 34-3050-1901. — ⁽¹⁴⁵⁾ STOCK et

$5B^2O^3, 2SO^4H^2$ qui se formerait en chauffant à 250° l'acide borique avec un excès d'acide sulfurique, mais dont la production échoue quelquefois; Schultz-Sellak ⁽¹⁴⁶⁾, en saturant d'anhydride borique l'acide sulfurique fumant, aurait obtenu, après un certain temps, le dépôt de cristaux de formule $B^2O^4H^2, 3SO^3$; Gustavson ⁽¹⁴⁷⁾ a décrit de son côté une combinaison $B^2O^3SO^3$; enfin, d'Arcy ⁽¹⁴⁸⁾ n'aurait pu réussir à obtenir les composés précédents, mais seulement une combinaison $BO^3H^3SO^3$.

SÉLÉNIURE DE BORE

Le séléniure de bore B^2Se^3 a été obtenu par Sabatier ⁽¹⁴⁹⁾ en dirigeant, sur du bore chauffé au rouge, soit des vapeurs de sélénium, soit un courant de gaz sélénydrique.

Le séléniure de bore est un corps jaune, très altérable à l'air humide et y répandant l'odeur irritante de l'acide sélénydrique, en même temps qu'il y a formation d'acide borique.

AZOTURE DE BORE $BAz = 25,04$ (B : 43,93; Az : 56,07)

Historique. — L'azoture de bore a été obtenu pour la première fois par Balmain ⁽¹⁵⁰⁾ en fondant de l'acide borique en présence du cyanure de potassium. L'étude qu'il fit tout d'abord de ce produit le conduisit à penser que, semblable au cyanogène, ce corps était susceptible de se combiner avec les métaux, et il donna à ce radical le nom d'*éthogène* ($\alpha\iota\theta\acute{o}\varsigma$, brillant) pour rappeler sa propriété de donner une lueur verdâtre lorsqu'on l'introduit dans la partie oxydante d'une flamme. Plus tard, Balmain ⁽¹⁵¹⁾ reconnut qu'il s'était trompé sur la véritable nature des soi-disant combinaisons de l'éthogène et des métaux, qu'il s'agissait dans tous les cas d'un seul et même composé, l'azoture de bore qui se formait quand on fondait l'acide borique aussi bien avec le cyanure de potassium qu'avec le cyanure de zinc ou encore un mélange de soufre et de cyanure de mercure. Enfin Wöhler ⁽¹⁵²⁾ obtint ce même composé en chauffant au rouge vif un mélange de borax et de sel ammoniac, puis établit la composition de cet azoture.

État naturel. — Warington ⁽¹⁵³⁾ admet que l'acide borique, que l'on rencontre dans certaines régions volcaniques, provient de la décomposition de l'azoture de bore, et il signale, à l'appui de cette hypothèse, la présence de traces d'azoture de bore dans certains échantillons de chlorhydrate d'ammoniaque naturel provenant de régions volcaniques.

Préparation. — Les meilleurs procédés pour obtenir l'azoture de bore paraissent être les deux suivants :

On chauffe au rouge vif, dans un creuset de platine, un mélange

Blix. Ber. Chem. Gesell. **36**-319-1903. — ⁽¹⁴⁶⁾ SCHULTZ-SELLAK. Ber. Chem. Gesell. **4**-15-1871. — ⁽¹⁴⁷⁾ GUSTAVSON. Ber. Chem. Gesell. **6**-10-1873. — ⁽¹⁴⁸⁾ D'ARCY. J. Chem. Soc. **55**-155-1889. — ⁽¹⁴⁹⁾ SABATIER. C. R. **112**-1000-1891. — ⁽¹⁵⁰⁾ BALMAIN. Ph. Mag. (3)-**21**-270-1842; **22**-467-1843. — ⁽¹⁵¹⁾ BALMAIN. Ph. Mag. (3)-**24**-191-1844. — ⁽¹⁵²⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **74**-70-1850. — ⁽¹⁵³⁾ WARINGTON. J. prakt. Chem. **64**-458-1855. — ⁽¹⁵⁴⁾ MARTIUS. An. Chem.

intime de une partie de borax anhydre et de deux parties de sel ammoniac; le produit de la réaction est finement pulvérisé, puis on le fait bouillir avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne contienne plus d'acide borique, on le lave à l'eau bouillante et on le sèche (Wöhler).

On fait passer dans un tube, chauffé au rouge, du gaz ammoniac chargé de vapeurs de chlorure de bore ammoniacal $2\text{BCl}^3, 3\text{Az II}^3$ (Martius) ⁽¹³³⁾.

Indépendamment de ces deux procédés de préparation, l'azoture de bore se forme dans un grand nombre de circonstances. On l'obtient par la combinaison directe de l'azote et du bore [Wöhler et Deville ⁽³⁸⁾ Moissan ⁽¹⁶⁾], par la réaction du bore sur le gaz ammoniac; ainsi que par celle de l'azote sur un mélange chauffé au rouge d'anhydride borique et de charbon (Wöhler et Deville) ⁽³⁸⁾; par calcination d'un mélange de borax et d'urée (Darmstadt) ⁽¹³³⁾; en chauffant à 200° la combinaison de chlorure de bore et d'éthylamine (Gustavson) ⁽⁷⁹⁾; en maintenant à 150° l'imidure de bore (Stock et Blix) ⁽¹⁴⁴⁾.

Propriétés. — L'azoture de bore est une poudre blanche, très légère, amorphe ou paraissant telle, même sous un grossissement de 500 diamètres. Frotté sur la peau, il se comporte comme le talc et lui donne du poli. Il est infusible et insoluble dans l'eau; par l'action de la chaleur, il devient phosphorescent avec une teinte verdâtre.

D'après Darmstadt ⁽¹³³⁾, il peut être chauffé sans altération au contact de l'hydrogène, de l'iode, de l'oxygène, de l'anhydride carbonique, du sulfure de carbone, et le chlore ne le transforme en chlorure de bore qu'à une température extrêmement élevée. D'après Wöhler ⁽¹³²⁾, lorsqu'on le chauffe soit avec de la vapeur d'eau, soit avec de l'eau, en tubes scellés à 200° , ou encore si on le fond avec de la potasse, il se transforme en ammoniac et acide borique. L'acide sulfurique concentré ne l'attaque que très difficilement et, quant à l'acide fluorhydrique, il le dissout lentement en donnant naissance à de l'hydrofluoborate d'ammoniaque $\text{BF}^3\text{Az II}^4$. La fusion avec le carbonate de potassium le transforme en un mélange de borate et de cyanate qui peut être accompagné de cyanure de potassium si l'azoture de bore se trouve en excès. Enfin, les oxydes de plomb, de cuivre et de mercure sont réduits par l'azoture de bore avec formation de bioxyde d'azote ou d'anhydride azoteux.

D'après Stock et Blix ⁽¹⁴⁴⁾, l'azoture de bore existerait sous deux modifications, et la seconde, obtenue par décomposition de l'imidure de bore, aurait une tendance beaucoup plus grande que la première à entrer en réaction; ainsi, sous cette variété, l'eau chaude et les solutions alcalines le décomposeraient facilement avec dégagement d'ammoniac, mais une courte calcination amènerait le passage à la variété indifférente.

Amidure de bore $\text{B}(\text{Az II}^2)^3$. — Cet amidure, qui n'a pas été isolé à l'état de pureté, paraît se former, d'après Joannis ⁽⁸⁵⁾, dans la réaction du gaz ammoniac sur le chlorure de bore à basse température;

il est accompagné de chlorhydrate d'ammoniaque dont on ne peut le débarrasser que très incomplètement par des lavages au gaz ammoniac liquéfié.

Imidure de bore $B^2(AzH)^3$. — Ce composé a été obtenu par Stock et Blix⁽¹⁴⁴⁾ en chauffant longtemps, à 115° - 120° , dans un courant d'hydrogène ou de gaz ammoniac sec, la combinaison de sulfure de bore et d'ammoniac $B^2S^3, 6AzH^3$; il se forme simultanément du sulfhydrate d'ammoniaque. Il a été reproduit, par Joannis⁽⁸⁵⁾, par l'action du gaz ammoniac sur le chlorure de bore et séparation ultérieure du chlorhydrate d'ammoniaque au moyen du gaz ammoniac liquéfié dans lequel l'imidure de bore est presque insoluble.

L'imidure de bore forme une masse spongieuse, blanche, insoluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Soumis à l'action de la chaleur, il commence, vers 125° - 150° , à laisser dégager de l'ammoniac et, à une température un peu plus élevée, il se décompose complètement en ammoniac et azoture de bore. Fortement chauffé avec de l'eau, l'imidure de bore donne de l'acide borique et de l'ammoniac. L'imidure de bore se combine au gaz chlorhydrique pour former le composé blanc $B^2(AzH)^3, 5HCl$, insoluble dans les dissolvants organiques, détruit par l'eau et décomposable par la chaleur en azoture de bore, acide chlorhydrique et chlorhydrate d'ammoniaque (Stock et Blix)⁽¹⁴⁴⁾.

Phosphures de bore. — L'existence de combinaisons du phosphore et du bore a été signalée pour la première fois par Moissan⁽¹⁵⁶⁾; ces composés ont été préparés presque simultanément par Besson⁽¹⁵⁷⁾ et Moissan⁽¹⁵⁸⁾, mais leur composition n'a été définitivement fixée qu'après les recherches de Moissan⁽¹⁵⁸⁾.

Phosphure de bore PB. — La méthode de Moissan, pour préparer ce composé, consiste à partir du phosphoiodure PBI^3 et à éliminer l'iode de ce dernier au moyen de différents corps, tels que le phosphore, l'argent en poudre, le mercure ou, de préférence, par l'hydrogène. Le phosphoiodure de bore est chauffé dans un tube de verre, à une température de 450° - 500° , et soumis, dans ces conditions, à l'action d'un courant d'hydrogène.

Le même phosphure de bore se forme, d'après Besson, par décomposition pyrogénée de la combinaison du bromure de bore avec le phosphure d'hydrogène BBr^3, PH^3 .

Ce phosphure de bore est une poudre très légère, amorphe, de couleur marron, insoluble dans tous les dissolvants minéraux ou organiques. Il s'enflamme dans le chlore à froid en donnant des chlorures de bore et de phosphore. L'attaque par le brome n'a lieu que sous l'influence d'une légère élévation de température. Quant à l'iode, l'azote, le phosphore, l'arsenic, ils sont absolument sans action, même à la température du rouge. Dans l'oxygène, le phosphure de bore s'enflamme vers 200° et s'y

⁽¹⁵⁶⁾ MOISSAN. C. R. 112-717; 113-49-1891. — ⁽¹⁵⁷⁾ BESSON. C. R. 113-78 et 772-1891. — ⁽¹⁵⁸⁾ MOISSAN. C. R. 113-726 et 787-1891. — ⁽¹⁵⁹⁾ MOISSAN. C. R. 113-624-1891. — ⁽¹⁶⁰⁾ Vo-

transforme en anhydrides phosphorique et borique ; avec la vapeur de soufre, il y a formation de sulfures de phosphore et de bore. Un certain nombre de métaux, tels que le potassium, le sodium, le magnésium, l'aluminium, le cuivre, l'argent, le platine l'attaquent à une température plus ou moins élevée. Enfin, le phosphure de bore est très vivement oxydé par l'acide azotique monohydraté et les nitrates alcalins en fusion.

Sous-phosphure de bore P^2B^3 . — Le phosphure de bore, chauffé à 1000° dans un courant d'hydrogène sec, se transforme en sous-phosphure (Moissan) ⁽¹⁵⁸⁾. Le sous-phosphure est d'un brun plus clair que le phosphure, insoluble comme lui dans tous les dissolvants. Il se distingue du phosphure en ce qu'il ne s'enflamme à froid, ni dans le chlore, ni dans l'acide azotique monohydraté et, d'une manière générale, par une stabilité beaucoup plus grande vis-à-vis des différents réactifs.

Phosphoiodure de bore PBI^2 . — Ce composé, découvert par Moissan ⁽¹⁵⁹⁾, s'obtient par la réaction du phosphore sur l'iodure de bore, tous deux en solution sulfocarbonique. L'iodure de phosphore formé simultanément est éliminé par des lavages au sulfure de carbone effectués dans une atmosphère de gaz carbonique sec.

C'est une poudre d'un rouge foncé, fusible, dans le vide, entre 190° et 200° ; à une température un peu plus élevée, il se sublime en cristaux rouges. Il est vivement attaqué par le chlore, par l'oxygène, par un certain nombre de métaux; il est très altérable par l'eau qui le transforme en un mélange assez complexe de différents corps où l'on reconnaît cependant la présence des acides iodhydrique, phosphoreux et borique.

Phosphoiodure de bore PBI . — Cet autre composé s'obtient en soumettant le précédent à l'action de l'hydrogène à la température de 160° qu'il convient de ne pas dépasser pour ne pas former de phosphure de bore PB . Il est sublimable (Moissan) dans le vide, sans fusion préalable, et fournit des cristaux jaune orangé; ses autres propriétés sont très voisines de celles du phosphoiodure PBI^2 .

Acide phosphoborique PBO^4 . — Cet acide a été signalé pour la première fois par Vogel ⁽¹⁶⁰⁾ qui l'obtenait par l'action de l'acide borique cristallisé sur une solution bouillante d'acide phosphorique pur. Il se forme aussi, d'après Gustavson ⁽⁸⁷⁾, soit en faisant fondre l'anhydride borique en présence d'anhydride phosphorique, soit par la réaction de l'anhydride borique sur le pentachlorure ou l'oxychlorure de phosphore et, d'après Meyer ⁽¹⁶¹⁾, en évaporant à sec un mélange de solutions d'acides borique et phosphorique et faisant fondre le résidu. D'après Vogel (*loc. cit.*) l'acide phosphoborique est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, inattaquable par celle-ci, même à l'ébullition; les acides concentrés sont également sans action et les alcalis seuls le dissolvent.

HENRI GAUTIER,

Professeur à l'École supérieure de pharmacie
de l'Université de Paris.

GEL. — Z. Chem. Ph. Math. (2)-6-125-1870. — ⁽¹⁶¹⁾ MEYER. Ber. Chem. Gesell. 22-2919-1889.

CARBONE $C=12$

Généralités. — Le carbone est un élément qui se rencontre soit dans la nature, soit dans les produits de l'industrie sous des formes très diverses. Le noir de fumée, le graphite, le charbon de sucre, le charbon de bois, les diverses variétés de diamant, sont du carbone. Les caractères extérieurs et les propriétés physiques de ces différents corps présentent de tels contrastes qu'ils ne peuvent être d'aucun secours pour établir leur définition. La plupart de leurs propriétés chimiques ne sont pas identiques, mais un caractère va les rapprocher les uns des autres : ils brûlent tous dans l'oxygène en fournissant, pour 12 gr. de matière brûlée, 44 gr. d'anhydride carbonique. Cette réaction doit être choisie pour caractériser le corps simple.

Nous donnerons donc le nom de carbone à toute substance dont 12 gr. sont susceptibles de brûler dans l'oxygène en produisant 44 gr. d'anhydride carbonique.

On rencontre dans la nature quelques échantillons de diamant ou de graphite satisfaisant à cette condition, mais le plus souvent les variétés de carbone sont impures et renferment diverses substances minérales. Les anthracites, les lignites, certains graphites contiennent de l'hydrogène en proportions très variables. Le carbone, à l'état de combinaisons hydrogénées, nous donne les pétroles, les bitumes, les gaz combustibles (grisou, gaz des marais). Uni à l'hydrogène, à l'oxygène et à une quantité variable de matières minérales, il forme la houille. Combiné à l'oxygène, il donne l'anhydride carbonique, dont la présence est constante dans l'atmosphère et provient de causes diverses : respiration des animaux et des végétaux, émanations volcaniques, combustions vives et combustions lentes des produits carbonés. Cet anhydride carbonique va se trouver en grande quantité dans les gaz retirés du sol, nous le rencontrerons dans les eaux courantes et dans la mer. A l'état de combinaisons avec les oxydes métalliques, ce même composé nous fournit un certain nombre de minéraux importants tels que les divers calcaires, les carbonates alcalino-terreux, les carbonates de magnésium, de manganèse et de fer.

Dans les premières périodes géologiques des astres, il est vraisemblable que le carbone existait à l'état de carbures métalliques. Puis dans des périodes plus rapprochées, c'est le composé oxygéné, l'acide carbonique qui devient important et enfin, lorsque la température est suffisamment abaissée pour que la vie soit possible, le règne végétal et le

(¹) BOUTAN. Le Diamant. Encyclopédie chimique. Paris 8-1886. — (²) CHAPER. C. R. 98-115-1884. — (³) MEDLICOTT. Geol. survey Mem. 2. 1-1860. — (^{3 a}) HORNERS et LÉONHARDS. Jahrb.

règne animal ne peuvent se laisser produire qu'en utilisant les multiples transformations des composés du carbone.

Dès lors l'anhydride carbonique joue un rôle considérable dans les échanges du règne minéral, du règne végétal et du règne animal. La mer devient le grand réservoir de l'acide carbonique gazeux et, le plus souvent, les végétaux préparent l'élaboration des composés mis en œuvre par le règne animal. Pas un tissu, pas une cellule vivante ne se formeront sans composés carbonés. L'importance des composés du carbone est devenue si grande que leur étude a formé un chapitre de notre science d'une incomparable grandeur, la chimie organique.

Toutes les variétés de carbone peuvent être divisées en trois groupes bien nets : les diamants, les graphites et les carbones amorphes.

DIAMANTS

Etat naturel. — La découverte du diamant remonte à la plus haute antiquité, mais jusqu'au commencement du dix-huitième siècle, il provenait uniquement des mines de l'Inde. Boutan (¹), dans son remarquable ouvrage sur le diamant, a réuni un grand nombre de documents concernant les gisements de ce précieux minéral.

Les gisements de l'Inde occupent trois régions distinctes. Un premier groupe de mines est situé dans le voisinage de la rivière Kistna dans le Nizam, avec quelques gîtes plus au sud, dépendant de la province de Madras. Dans les provinces centrales entre les rivières de Godarvari et de Mahanadi, et notamment dans la région de Sambalpur, on rencontre un second ensemble de gîtes diamantifères auquel on peut adjoindre les mines de Waigararh et celles plus éloignées du Chutia Nagpur, situées sur la rive gauche du Mahanadi dans le sud du Bengale. Enfin le troisième groupe occupe la région du Bundelkhand aux environs de la ville de Panna. Tous ces gisements paraissent être d'origine sédimentaire. Les uns sont formés par les alluvions de rivières dans lesquelles le diamant est charrié, dans la saison des crues, d'autres proviennent de dépôts plus anciens souvent superficiels. Le diamant se rencontre donc presque toujours entièrement isolé au milieu de minéraux entraînés comme lui sous l'action des eaux, rarement il a pu être retrouvé au sein de sa gangue primitive. Chaper (²), dans un voyage aux mines du district de Bellary, a constaté la présence du diamant dans une pegmatite à orthose rose, contenant de l'épidote, de l'oligoclase et du microcline. D'autre part Medicott (³) rapporte que les mineurs des environs de Panna affirment avoir trouvé des diamants dans l'intérieur de cailloux paraissant provenir des grès de Semri ou de Banaganpilly.

Après les mines de l'Inde se placent, au point de vue chronologique, celles de Bornéo (⁴). Ici encore le diamant se rencontre dans le lit des

f. Min. 8-1858. — (⁴) DERBY. *Am. J. Sc.* (3)-23-97-1882; 24-54-1882. — (⁵) DE BOVET. *Ann. Min.* (8)-3-85 et 123-1885; 5-465-1884; 7-450-1885. — (⁶) GORCEIX. *C. R.* 93-981-1881; *B. Soc.*

ruisseaux et des rivières ou dans des alluvions anciennes au pied des montagnes. Les gisements se trouvent à l'ouest et au sud-est de l'île. Leur exploitation paraît remonter à l'époque de la colonisation de Bornéo par les Malais.

La découverte du diamant au Brésil date de la première moitié du dix-huitième siècle. Les gisements les plus anciennement connus et aussi les plus importants sont ceux de Diamantina (Minas Geraes). Des centres importants d'exploitation existent aussi dans la province de Bahia. En outre, le diamant a été rencontré dans les provinces de Goyaz, de Parana, de Saint-Paul et de Mato-Grosso. Ces différents gisements ont été décrits par de nombreux auteurs parmi lesquels nous citerons plus particulièrement Derby⁽⁴⁾, De Bovet⁽⁵⁾ et Gorceix⁽⁶⁾. A Diamantina, le diamant se trouve sur un vaste plateau à 1100 et 1200 mètres d'altitude, ainsi que dans les ruisseaux voisins. Il est accompagné par un grand nombre de minéraux parmi lesquels existent, constamment, les trois variétés d'oxyde de titane (rutile, anatase, brookite et arkansite), le fer titané, le fer oligiste ordinaire et octaédrique, le fer magnétique, et plus de trente espèces minérales, différentes et en particulier le graphite [Damour⁽⁷⁾, Gorceix⁽⁸⁾, Derby⁽⁴⁾, Döll⁽⁹⁾, Hussak⁽¹⁰⁾], réunis en une sorte de gravier plus ou moins roulé. Ce gravier, mélangé d'une terre rouge, forme dans les gisements de plateaux des couches horizontales souvent intercalées entre deux couches d'argile rouge. Dans les gisements de rivière le diamant se trouve au fond de l'eau à des profondeurs variables, accompagné de diverses espèces minérales citées plus haut, les plus légères y prédominant. Au-dessus, des sables stériles, puis des blocs de rocher les recouvrent. Il se produit parfois, dans les points tourbillonnants des rivières, un véritable centre d'enrichissement du minerai. Les eaux, entraînant dans leur mouvement les cailloux, en produisent la fragmentation et l'élimination alors que les diamants s'accumulent dans ces marmites de géants torrentielles.

Tous les gisements diamantifères du Brésil présentent entre eux de grandes ressemblances et le diamant s'y trouve presque uniquement dans des alluvions. Gorceix⁽¹⁰⁾ a cependant rencontré des diamants en place dans des micas quartzeux du Brésil.

En 1829, la présence du diamant fut signalée dans l'Oural^(11 à 14), mais le nombre de pierres trouvées fut toujours restreint et l'authenticité même des gisements fut mise en doute.

Des diamants furent rencontrés pour la première fois en Australie en 1852, dans des sables de plusieurs gîtes aurifères⁽¹⁵⁾. Phipson⁽¹⁶⁾, en 1867, reconnut de petits diamants microscopiques dans les sables de

Geol. 10-155-1882; Neues Jahrb. Min. 11-1881-1883-84. — (7) DAMOUR. B. Soc. Geol. 13-542-1855-56. — (8) DÖLL. Jahrb. 1401-1880. — (9) HUSSAK. J. Chem. Soc. 76-494-1899. — (10) GORCEIX. Revue scientifique. (5)-3-555-1882; C. R. 105-1139-1887. — (11) HEMHOLDT. An. Ph. Chem. Pogg. 31-608-1854. — (12) BERZÉLIUS. Jahrb. Berzélius 15-215-1855. — (13) G. ROSE. Ber. Chem. Gesell. 4-905-1871. — (14) CHAPER. B. Soc. Géol. 8-1879. — (15) DANA. Am. J. Sc. (2)-15-455-1855. — (16) PHIPSON. C. R. 64-87-1867. — (17) CLARKE.

Freemantle, et à la même époque furent signalés des gisements assez importants dans la Nouvelle-Galles du Sud^(17 à 21).

L'importante découverte des gisements du sud-africain fut faite également en 1867⁽²¹⁾. Les premiers diamants provenaient des bords du Vaal et, en 1869, près de deux mille blancs étaient occupés à la recherche de ce précieux minéral.

En 1870, un mineur du Vaal, de passage à la ferme de Voornitzicht, reconnu, entre les mains des enfants du fermier, un grand nombre de petits diamants qu'ils avaient ramassés dans les environs. Peu à peu cette histoire se répandit et une nuée de mineurs envahirent rapidement les terres du fermier boer. Les diamants y furent rencontrés en abondance, ce fut la première des mines de l'intérieur, précisément celle de *Du Toit's Pan* près de laquelle un an après s'élevait une véritable ville. Des recherches furent poursuivies de tous côtés et l'on découvrit successivement les mines de *Bultfontein*, d'*Old de Beer's*, de *Kimberley*, puis de *Jagersfontein* et *Cofffontein*.

Les mines des bords du Vaal et de l'Orange ou *river diggings* sont des mines d'alluvions, mais celles de l'intérieur des terres ou *dry diggings* ne ressemblent à aucun des autres gisements^(23 à 27). Elles sont d'origine éruptive, et constituées par de grands puits verticaux dont l'ouverture a la forme d'une ellipse ou d'un cercle d'un diamètre variant de 20 à 450 mètres, mais mesurant le plus souvent 200 à 300 mètres. Elles se terminaient, avant l'exploitation, par une sorte de monticule de quelques mètres de hauteur désigné sous le nom de *kopje*. Boutan⁽¹⁾ compare la croûte terrestre en ce point à une tôle ou mieux à une série de feuilles de tôle superposées pour tenir compte des variétés de terrains qui la composent, et les cheminées diamantifères à autant de rivets qui les traversent. Ces puits verticaux ou cheminées sont remplis d'une brèche serpentineuse désignée sous le nom de *blue ground*, dans laquelle se rencontre le diamant. Au point d'affleurement le *blue* était recouvert de roche plus ou moins altérée. Cette brèche, qui cimente en quelque sorte les diamants et les nombreuses espèces minérales qui les accompagnent, contient à Kimberley, selon Maskelyne, pour 100 parties : 39,752 de silice, 24,419 de magnésie, 10,162 de chaux, 9,690 de protoxyde de fer, 2,509 d'alumine, 6,556 d'acide carbonique et 7,547 d'eau. Dans certaines roches, la proportion de carbonate de calcium est beaucoup plus grande, elle atteint 60 pour 100 à Bultfontein.

Chem. N. 24-16-40-64 et 78-1871. — ⁽¹⁸⁾ SILLIMAN. Chem. N. 27-212-1873. — ⁽¹⁹⁾ LIVERIDGE. Jahreshb. 1827-1883. — ⁽²⁰⁾ FRIEDEL. B. Soc. Min. 9-64-1886. — ⁽²¹⁾ MILNE CURRIAN. J. Proc. Roy. Soc. N. S. W. 30-214-1896-97. — ⁽²²⁾ JACOBS et CHATRIAN. Le Diamant. Paris. Masson, 1884. — ⁽²³⁾ ADLER. Neues Jahrb., 1870. — ⁽²⁴⁾ SHAW. Am. J. Sc. (3)-1-69-1871. — ⁽²⁵⁾ KOBELL. Jahreshb. 1089-1872. — ⁽²⁶⁾ GRÜGER. Jahreshb. 1137-1873. — ⁽²⁷⁾ COHEN. Neues Jahrb., 1873-1881. — ⁽²⁸⁾ DESDEMAINE-HUGON. C. R. 77-943-1873. — ⁽²⁹⁾ DÜNN. Quat. J. Geol. Soc. Lond. 1874-1877 et 1881. — ⁽³⁰⁾ MASKELYNE et FLIGHT. Quat. J. Geol. Soc. Lond. 1874. — ⁽³¹⁾ CHAPPEL. B. Soc. Min. 2-105-1879. — ⁽³²⁾ ROORDA SMITH. Ar. néerl. 15-61-1880; Jahreshb. 1400-1880. — ⁽³³⁾ COHEN. Jahresh des Vereins f. Erdk. 1882. — ⁽³⁴⁾ MOULLE. An. Min. (8)-7-193-1885. — ⁽³⁵⁾ WINKLEHNER. Chem. Centr. Bl. 192-188. — ⁽³⁶⁾ KNOP. Chem. Centr.

Des analyses plus récentes des gangues diamantifères sud-africaines ont été faites par De Launay⁽⁶⁸⁾ qui les a résumées dans le tableau ci-dessous.

N ^{os}	SILICE	ALUMINE	POTASSE	SOUDE	OXYDE DE FER	MAGNÉSIE	CHAUX	PERTE AU FEU	TOTAL
1 a.	49,50	18,40	1,48	4,65	15,10	5,25	2,24	5,23	99,85
1 b.	46,60	16,90	0,63	4,67	11,60	9,35	2,87	7,12	99,74
2	47,00	16,60	0,46	3,00	11, »	9,80	11,58	1,89	101,13
3	40,30	9,45	0,90	1,93	7,50	21,20	5,48	16, »	100,56
4	27,00	6,75			9,60	27,70	11,20	16,30	99,16
				0,61					

N^o 1 a. — Type hard-rock. — Roche amygdaloïde gris verdâtre, avec amandes de chlorite compacte, de quartz et pyrite et même roche sans amandes recueillie sur les bords du Vaal.

N^o 1 b. — Type hard-rock. — Roche gris bleuâtre assez homogène avec quelques amandes formant la coulée inférieure de la mine de Kimberley.

N^o 2. — Type qualifié basalte de Kimberley. — Moyenne de deux échantillons pris à 35 pieds de profondeur dans le puits Victoria à Kimberley.

N^o 3. — Brèche diamantifère, blue-ground de Kimberley. L'analyse montre des traces de manganèse.

N^o 4. — Type snake. — Veine recoupant la roche diamantifère et qualifiée autrefois de porphyre ou de wackite avec périclase et mica noir. La roche est magnétique et contient du calcaire.

Les espèces minérales qui accompagnent le diamant dans ces roches sont très nombreuses, leur détermination a été faite par divers auteurs^(58 à 61). Stanislas Meunier⁽⁴²⁻⁴³⁾ en a reconnu plus de quatre-vingts parmi lesquels le grenat, le fer titané et la magnétite sont les plus abondants, mais tous ces minéraux ne forment guère que les quatre millièmes de la brèche serpentineuse dans laquelle le diamant n'entre que pour 0 gr 1 à 0 gr 5 par mètre cube.

Antérieurement à la découverte des mines de l'Afrique australe, la présence du diamant avait déjà été signalée dans quelques régions de l'Amérique du Nord⁽⁴⁵⁻⁴⁸⁾. Depuis, ce minéral a été rencontré dans quelques laveries d'or [Caroline du Nord⁽⁴⁶⁾, Virginie⁽⁴⁷⁾, Wisconsin⁽⁴⁸⁾, Californie⁽⁴⁹⁾], mais toujours en très faible quantité.

Mais le diamant n'est pas seulement un minéral terrestre, l'examen de quelques météorites est venu démontrer son existence dans d'autres

Bl. 875-1891. — ⁽⁵⁷⁾ BONNEY. Proc. Roy. Soc. 65-225-1899. — ⁽⁵⁸⁾ HOCHSTETTER. Jahresh. 1129-1871. — ⁽⁵⁹⁾ GEINTZ. Jahresh. 1150-1871. — ⁽⁶⁰⁾ COHEN. Neues Jahrb. 1877 et 1879. — ⁽⁶¹⁾ LEWIS. Chem. N. 56-153-1887. — ⁽⁴²⁾ STANISLAS MEUNIER. C. R. 84-250-1877. — ⁽⁴³⁾ DAUBRÉE. C. R. 84-1124 et 1277-1877. — ⁽⁴⁴⁾ PATTERSON. Am. J. Sc. (2)-8-294-1849. — ⁽⁴⁵⁾ SILLMANN. Chem. N. 27-212-1875. — ⁽⁴⁶⁾ KÜNTZ. Chem. Centr. Bl. 415-1888. — ⁽⁴⁷⁾ KÜNTZ. Chem. Centr. Bl. 900-1895. — ⁽⁴⁸⁾ KÜNTZ. Chem. Centr. Bl. 915-1892. — ⁽⁴⁹⁾ BURKART. Jahresh. 1150-1871. — ⁽⁶⁰⁾ DAUBRÉE. C. R. 110-18-1890. — ⁽⁶¹⁾ G. ROSE.

planètes. Daubrée⁽⁵⁰⁾ mentionne qu'en 1846 Partsch et Haidinger avaient observé, dans le fer météorique de Mangoura en Hongrie, plus connu sous le nom de fer d'Arva, dénomination du comté, du graphite sous une forme cristalline, appartenant au système cubique. Gustave Rose⁽⁵¹⁾ y reconnut une forme holoédrique, celle du cube portant des pyramides sur ses faces. Il pensa que ces cristaux devaient provenir de la transformation de cristaux de diamants.

Le même fait fut observé en 1888 par Fletcher dans des fers météoriques ou holosidères de deux autres provenances. Peu après, Brézina⁽⁵²⁾, dans un nouvel examen de la météorite d'Arva, isolait des cubes de graphite de 2^{mm},5 de côté. Ces intéressantes observations permettaient de concevoir l'existence probable du diamant dans ce milieu avant sa transformation en graphite *in situ*. L'étude de la météorite de Novo-Urei (gouvernement de Penza, Russie), faite par Jerofeieff et Latschinoff⁽⁵³⁾, leur fit découvrir, dans le résidu charbonneux de cette dernière, une poussière fine, ayant la dureté du diamant et se transformant en anhydride carbonique par combustion dans l'oxygène. Ce fait a été vérifié plus tard par Moissan sur un échantillon adressé par Jerofeieff et Latschinoff au Muséum d'histoire naturelle de Paris. D'autre part Weinschenk⁽⁵⁴⁾ reconnut, dans le fer d'Arva, de petits grains transparents, incolores, rayant facilement une face polie de rubis, d'une densité de 5,1 et fournissant, par combustion, une quantité d'anhydride carbonique correspondant à 95,4 de carbone pour 100 de leur poids. Cet auteur admit la présence du diamant dans cette météorite. Cependant Berthelot ne put de son côté retrouver le diamant dans le fer d'Arva. Le doute planait donc sur cette intéressante question de la présence du diamant dans les météorites.

En 1891, la découverte d'un fer météorique* dans l'Arizona près de Cañon Diablo réalisée par Foote⁽⁵⁵⁾ a permis de résoudre définitivement ce problème. Ce fer examiné par le professeur Kœnig présentait des parties très dures contre lesquelles les meules d'émeri s'usaient rapidement. Mallard⁽⁵⁶⁾ (1892) put constater, sur une surface polie, des cavités contenant des grains noirâtres de 0^{mm},5 à 1 millimètre de diamètre rayant le corindon et même des clivages de diamant blanc. Il les considéra comme du diamant noir.

Peu après, Friedel⁽⁵⁷⁾ réussit à isoler une quantité suffisante de cette matière noire, pour en faire l'analyse et en déterminer la densité qui fut trouvée égale à 5,3.

Beschreibung und Entstehung der Météoriten 40-1864. — (52) BRÉZINA. Z. Kryst. 20-292-1892. — (53) JEROFEIEFF et LATSCHINOFF. Z. Kryst. 15-550-1888-89 et Verhandlungen der russische kaiserliche mineralogische gesellschaft. 24. Saint-Petersbourg. 1888. — (54) WEINSCHENK. Z. Kryst. 20-291-1892. — (54 a) E. COHEN. Meteoritenkunde-Stuttgart. 1894 et 1903. — (55) FOOTE. Chem. Centr. Bl. 756-1892. — (56) MALLARD. C. R. 114-812-1892. — (57) FRIEDEL.

* Ce fer de Cañon Diablo a été regardé par certains géologues comme une météorite, et par d'autres comme un fer terrestre analogue au fer d'Övifak découvert au Groenland par Nordenskiöld (54 a).

Enfin Moissan⁽⁵⁸⁾, en dissolvant un fragment de cette même météorite qui présentait un pointement très dur, rayant une meule d'acier, trouva, à côté du diamant noir, des diamants transparents. Ces derniers étaient au nombre de deux : le plus gros mesurait 0^{mm},7 sur 0^{mm},5, il possédait une teinte jaune et une surface rugueuse ; il tombait dans l'iodure de méthylène, et brûlait au rouge dans l'oxygène en laissant une cendre creuse, très légère, qui avait conservé la forme du fragment (fig. 1).

Moissan fit en outre l'analyse de cette météorite et constata qu'elle présentait une grande hétérogénéité. Elle contient de 91 à 95 pour 100 de fer et 1 à 7 pour 100 de nickel, et des quantités très variables de phosphore, de soufre, de carbone et de silicium. En outre, il existe, à côté des parties de couleur foncée où se trouve le diamant, deux variétés de carbone amorphe, l'une très légère en poussière impalpable, l'autre en fragments très minces, rubanés, de couleur marron au microscope, paraissant déchiquetés. Cette dernière variété se rencontre également, ainsi que nous le verrons plus loin, dans la gangue ferrifère des diamants de synthèse.

Récemment Moissan a repris l'étude d'un échantillon de cette météorite de Cañon Diablo pesant 185^{kg} et, après l'avoir fait scier, il a reconnu que ce bloc (fig. 2) renfermait des nodules (fig. 3) riches en sulfure de



Fig. 1.

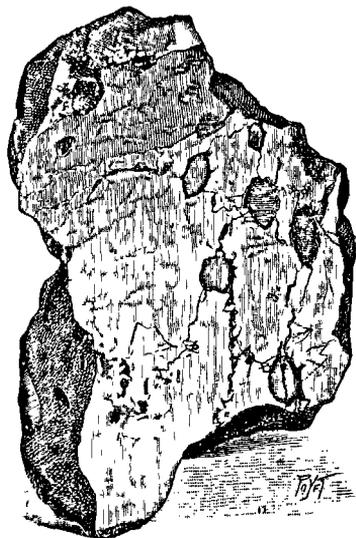


Fig. 2.

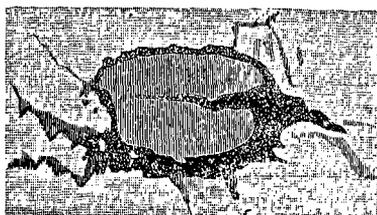


Fig. 3.

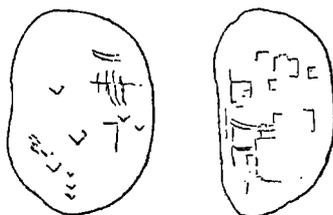


Fig. 4.

fer, du siliciure de carbone, du graphite, du diamant noir, du diamant transparent en forme de gouttes (fig. 4), des octaèdres microscopiques à arêtes arrondies et des diamants à crapauds^(58a).

C. R. 115-1057-1892 ; 116-290-1893. — ⁽⁵⁸⁾ MOISSAN. C. R. 116-288-1893. — ^(58a) MOIS-

Le diamant fut encore retrouvé et caractérisé par sa dureté dans un autre fragment de la météorite de Cañon Diablo par Kunz et Huntington⁽⁵⁹⁾, mais de nombreux échantillons ne contiennent ni diamants noirs ni diamants transparents.

Historique. — Le diamant paraît avoir été connu dans l'Inde dès la plus haute antiquité. Mais il ne fit son apparition en Occident que beaucoup plus tard. Pline peut être considéré comme l'un des premiers écrivains qui en firent mention. La nature du diamant resta longtemps mystérieuse. Sa transparence, sa belle limpidité, sa dureté, son inaltérabilité, le faisaient regarder comme ce que la nature pouvait produire de plus parfait et on lui attribuait une foule de vertus surnaturelles. En 1694 et 1695, le grand-duc de Toscane Cosme III fit faire des expériences à Florence, par Averani, précepteur de son fils et Targioni, de l'Académie del Cimento⁽⁶⁰⁾. Le diamant, étant soumis à l'action de la chaleur d'un miroir ardent, fut détruit, comme volatilisé. Une expérience du même ordre et qui conduisit au même résultat fut répétée plus tard par François I^{er}, empereur d'Autriche, à l'aide du feu des fourneaux⁽⁶¹⁾. En 1704, Newton⁽⁶¹⁾, dans son Optique, s'occupant des relations qui existent entre la puissance réfractive des corps et leur densité, fut conduit à émettre l'opinion que le diamant devait être combustible. En 1771 seulement, de nouvelles recherches furent entreprises par Darcet⁽⁶²⁾. Il exposa, à la température d'un four à porcelaine, des diamants placés dans des boules de pâte à porcelaine. Tous disparurent sans laisser de traces, à l'exception d'une seule pierre de nature douteuse. Cette expérience fit grand bruit et peu après Macquer⁽⁶³⁾ la reprit sous une forme plus démonstrative. Il la décrit en ces termes :

« Comme nous n'avions que ce seul diamant (il s'agissait d'un très beau diamant taillé en brillant, remis à Macquer par Godefroi de Ville-taneuse), et que le principal objet de l'expérience était d'en voir la destruction avec les circonstances que nous pourrions observer, sachant d'ailleurs, par les expériences de M. Darcet, qu'il ne fallait point pour cela un feu très violent, je n'avais mis qu'un tuyau de deux pieds à mon fourneau, en sorte que le degré de feu n'excédait pas beaucoup celui qui est nécessaire pour fondre le cuivre rouge. Après que le diamant eut éprouvé cette chaleur pendant vingt minutes, j'ouvris la porte du moufle, je tirai la capsule sur le devant, et j'exposai le diamant à la vue des spectateurs; tout le monde remarqua qu'il était d'un rouge plus ardent et plus lumineux que la capsule; j'observai et je fis remarquer aussi qu'il paraissait plus gros qu'avant d'avoir été chauffé et cette singularité m'ayant engagé à l'examiner de plus près, je vis très distinctement qu'il était tout enveloppé d'une petite flamme légère et comme phosphorique, que je me hâtai de faire voir à ceux qui étaient le plus à

SAN. C. R. 139-773-1904. -- (59) KUNZ et HUNTINGTON. *Am. J. Sc.* (3)-46-470-1893. — (60) AVERANI et TARGIONI. *Dict. Macquer* 1-502-1789. — (61) NEWTON. *Optique*, 1704. — (62) DARCEY. *Dict. Macquer* I-502-1789. — (63) MACQUER. *Dict. Macquer* 1-504-1789. — (64) LAVOISIER. (*Œuvres*

ma portée et singulièrement à MM. Darcet et Rouelle. Ces deux excellents observateurs et quelques autres de la compagnie parurent très convaincus de la réalité de ce phénomène, d'autant plus intéressant qu'il était observé pour la première fois et capable de donner de nouvelles lumières sur la nature du diamant et sur la cause de sa destructibilité. La capsule fut repoussée aussitôt au fond du moufle dont la porte fut fermée. Cette fois-ci, n'imaginant pas que le diamant pût être détruit en si peu de temps et pour être plus à portée d'y observer une diminution sensible, je le laissai pendant trente minutes, mais l'événement m'a prouvé que c'était trop, car, après ce temps, ayant examiné de nouveau la capsule, nous vîmes tous, avec surprise, que le diamant avait entièrement disparu et qu'il n'en restait plus le moindre vestige. »

La combustibilité du diamant semblait donc bien établie; cependant quelques joailliers étaient réfractaires à cette idée et prétendaient que le diamant devait résister au feu le plus violent s'il se trouvait convenablement protégé. L'un d'entre eux, Le Blanc, entoura un diamant d'une pâte de craie et de charbon, et plaçant le tout dans un creuset fermé et luté avec le sable terreux des fondeurs, exposa le creuset à un feu intense pendant trois heures, mais il ne retrouva plus le diamant; par contre, un autre joaillier, Maillard, entoura trois diamants de poudre de charbon dans le fourneau d'une pipe en terre qui servait de creuset et était fermée avec une plaque de fer bien lutée; l'ensemble fut placé dans un autre creuset garni de craie et bien enduit de sable des fondeurs. On chauffa deux heures à un feu très violent dans un fourneau prêté par Macquer. Après ce temps, le creuset fut retiré, il ne formait plus qu'une masse vitreuse. Après refroidissement, Maillard retrouva ses diamants à la grande surprise des assistants parmi lesquels se trouvaient Macquer, Cadet et Lavoisier. Cette question passionna tous les savants de cette époque et les essais se multiplièrent.

Cadet et Macquer essayèrent de distiller en quelque sorte le diamant en le soumettant à l'action d'une haute température dans une cornue de grès, mais les diamants diminuèrent de poids sans qu'il fut possible de retrouver trace d'un sublimé quelconque. C'est Lavoisier⁽⁶⁵⁾, en 1772, qui devait donner le mot de l'énigme. A la suite d'une série d'expériences mémorables, cet illustre chimiste put établir que le diamant était inaltérable à l'abri de l'air, mais qu'en présence de ce gaz il était susceptible de brûler en donnant un gaz troublant l'eau de chaux et présentant beaucoup de ressemblance avec le gaz des effervescences. Il résume ainsi les faits établis par cette suite de recherches :

« Il semble qu'on peut regarder comme à peu près prouvé : 1° que le diamant est un corps combustible à un degré de chaleur à peine capable de fondre l'argent ; 2° que, comme la plupart des corps combustibles, il donne une substance noire et charbonneuse à sa surface ; 3° que,

Édit. minist. 2. — (65) BERGMANN. Kopp. Dict. 3-291. — (66) SMITHSON TENNANT. Journ. Scher.

lorsque les circonstances s'opposent à sa combustion, il devient presque aussi fixe que le charbon; 4° que cependant on peut, par un degré de chaleur très violent et supérieur même à celui des fourneaux à porcelaine, parvenir à le volatiliser et qu'il se réduit alors, au moins en partie, en vapeurs incoercibles, en une espèce de gaz qui précipite l'eau de chaux et qui a beaucoup de ressemblance avec le gaz dégagé des effervescences, des fermentations et des réductions métalliques. » Lavoisier rangea le diamant et le charbon dans la classe des combustibles. Bergmann⁽⁶⁵⁾ observa la volatilisation du diamant dans la flamme du chalumeau et admit qu'il ne pouvait contenir de silice.

En 1797, Smithson Tennant⁽⁶⁶⁾ réussit le premier à établir l'identité complète entre le charbon et le diamant. Le diamant, additionné de nitre, était chauffé dans un tube en or fermé à l'une de ses extrémités et portant à l'autre un tube à dégagement permettant de recueillir les gaz. Il caractérisa l'acide carbonique et montra que la quantité de ce gaz était égale à celle qu'aurait produite un même poids de charbon, d'où il put conclure que le diamant n'était autre chose que du charbon. Mackensie⁽⁶⁷⁾, et après lui Allen et Pepys⁽⁶⁸⁾, puis Guyton de Morveau⁽⁶⁹⁾ transformèrent le fer en acier au moyen du diamant, identifiant ce dernier avec le carbone par une nouvelle réaction chimique. L'étude de la combustion du diamant dans l'oxygène, qui avait fait l'objet de nouvelles recherches de Guyton de Morveau⁽⁶⁹⁾, fut reprise de 1814 à 1816 par Davy⁽⁷⁰⁾ qui démontra que le diamant ne renfermait pas d'hydrogène puisqu'il ne donnait pas d'eau par sa combustion, et qui constata l'identité de l'anhydride carbonique formé avec le gaz résultant de la décomposition du carbonate de calcium naturel. Plus tard, en 1840, Dumas et Stas montrèrent, d'une façon rigoureuse, que le diamant est du carbone pur, dans leurs belles expériences poursuivies dans le but de déterminer le poids atomique du carbone et sur lesquelles nous reviendrons plus loin. Enfin, en 1890, Krause^(69 a) identifiait de nouveau l'anhydride carbonique provenant de la combustion du diamant avec l'anhydride ordinaire par transformation en carbonate de sodium.

Mais si la véritable nature du diamant était enfin connue, il n'en était pas de même de son mode de formation. La solution du premier problème devait engager les chercheurs à résoudre le second. Dans le domaine des hypothèses émises sur sa formation naturelle, il y a lieu de distinguer deux ordres d'idées totalement opposées. Pour les uns, le diamant est d'origine organique et a dû prendre naissance à des températures relativement peu élevées; pour les autres, l'origine est minérale et la température et la pression peuvent jouer un rôle prépondérant. Dans les premiers se rangent Brewster⁽⁷²⁾, puis Göppert^(72 a) qui supposèrent

2-287-1799. — (67) MACKENSIE. Journ. Scher. 7-562-1800. — (68) ALLEN et PEPYS. Journ. Ph. und Chem. Götting. 5-664-1807. — (69) GUYTON DE MORVEAU. An. Ch. (1)-84-20 et 255-1812. — (69 a) KRAUSE. Ber. Chem. Gesel. 23-2409-1890. — (70) H. DAVY. An. Ch. Ph. (2)-1-16-1816. — (71) DUMAS et STAS. An. Ch. Ph. (3)-1-5-1841. — (72) BREWSTER. Ph. J. Edinb. 9-1825. — (72 a) GÖPERT. Jahresh. 1186-1869 et An. Chem. Ph. Pogg. 92-625-1854. — (73) MURRAY.

que le diamant est une sécrétion végétale analogue à une gomme; Murray⁽⁷³⁾ et Jameson⁽⁷⁴⁾, qui le considèrent comme un suc de plantes concentré. L'origine végétale du diamant est encore admise par Pctzhold⁽⁷⁵⁾ et par Wöhler⁽⁷⁶⁾. Pour Liebig⁽⁷⁷⁾, le diamant a dû prendre naissance dans les décompositions successives de carbures d'hydrogène, s'enrichissant de plus en plus en carbone, le diamant étant le terme ultime de cette suite de réactions. Simmler⁽⁷⁸⁾, se basant sur la présence de l'anhydride carbonique dans les inclusions de diamant, fit l'hypothèse d'une dissolution possible du carbone dans ce gaz liquéfié et de sa cristallisation ultérieure sous la forme diamant; mais il a été démontré depuis que l'anhydride carbonique liquide ne dissolvait pas le carbone. De Chancourtois⁽⁷⁹⁾ fait dériver le diamant des émanations carburées comme le soufre des émanations soufrées; il croit même le diamant noir susceptible d'exister dans les boues noires qui se forment dans le voisinage des fissures des conduites du gaz d'éclairage des villes. Rossi⁽⁸⁰⁾ revendiqua la priorité de cette hypothèse. Dana admet aussi la décomposition lente des matières végétales.

Parmi les auteurs ayant fait intervenir dans leurs hypothèses sur la formation du diamant l'action d'une forte température ou de grandes pressions, citons Griffith qui admet la solubilité du carbone dans l'eau sous pression à des températures élevées; Patrot⁽⁸¹⁾ qui suppose le diamant d'origine volcanique et résultant de l'action de la chaleur sur de petits fragments de charbon refroidis brusquement; Leonhardt⁽⁸²⁾ qui substitue à la fusion la sublimation; Haussmann qui fait intervenir l'action de la foudre; Gœbel⁽⁸⁴⁾ qui le considère comme provenant de la réduction de l'anhydride carbonique par certains métaux tels que le calcium, l'aluminium, le magnésium, le fer, etc., et surtout Daubrée⁽⁸⁵⁾ qui, faisant un rapprochement entre la présence du diamant dans les météorites et la nature éruptive des mines du Cap, fait ressortir les analogies de ces deux origines et est conduit à admettre la présence du diamant dans les profondeurs du globe, d'où il découle que sa formation est compatible avec une température élevée et de fortes pressions.

Enfin en 1895, Werth⁽⁸⁶⁾ attribuait également la formation du diamant à l'intervention de la température et de la pression, au moment où les expériences de Moissan venaient confirmer ces prévisions.

Extraction du diamant. — Ce sont les mines de l'Afrique australe qui fournissent actuellement la presque totalité des diamants.

Au début, l'exploitation des mines avait un caractère individuel.

Annals of Philosophy n. series by Phillips 6. — (74) JAMESON. Mem. of the Werner Soc. Edinb. 1822. — (75) PERZOLD. Beiträge zur Naturgeschichte des Diamant. Dresden 1842. — (76) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 41-346-1842. — (77) LIEBIG. Organ. Chem. Braunschwig, 1840. — (78) SIMMLER. An. Ph. Chem. Pogg. 105-466-1858. — (79) DE CHANCOURTOIS. C. R. 63-408-1866. — (80) ROSSI. C. R. 63-408-1866. — (81) PARROT. Mém. Ac. St-Petersb. 3-152-1856 et Berzelius. Jahresh. 19-297-1851. — (81 a) GRIFFITH. Chem. N. 46-105-1882. — (82) LEONHARDT. Populäre Vorlesungen 111. — (84) GÖBEL. J. Chem. Ph. Schweig. 61-427-185-1851. — (85) DAUBRÉE. C. R. 110-18-1890. — (86) WERTH. C. R. 116-525-1895. — (87) Dic-

Chaque mineur était propriétaire d'une portion de mine ou claim et procédait lui-même à l'extraction du *blue ground*, au triage du diamant, et à l'enlèvement des roches stériles ou *reef*. Tant que l'on eut affaire à cette couche superficielle de minerai en partie altérée et s'effritant facilement sous le simple choc de maillets ou de battoirs en bois, la recherche du diamant fut relativement facile, mais lorsque l'on se trouva en présence des couches sous-jacentes beaucoup plus dures, le besoin d'une exploitation plus parfaite se fit impérieusement sentir. Toutes ces petites mines voisines, exploitées de façon fort inégale, de profondeurs très variées, étaient sujettes à de fréquents éboulements et l'élimination du *reef* se posa comme un problème des plus importants. En outre, la brèche serpentineuse, plus compacte, ne s'effritant plus qu'après un séjour prolongé à l'air, nécessitait son transport sur de vastes espaces désignés sous le nom de *floors*, parfois assez éloignés de la mine. Enfin, l'exploitation à ciel ouvert présentait des difficultés insurmontables au fur et à mesure de l'accroissement en profondeur. On dut y substituer une exploitation souterraine. Pour ces multiples raisons et aussi pour des motifs d'ordre économique et même politique, à l'exploitation individuelle succéda l'exploitation par des sociétés assez nombreuses au début, vers 1877, et actuellement presque entièrement fusionnées en une seule et puissante Compagnie la *De Beer's Consolidated Mines Co* (1889-1890).

L'extraction du diamant au Cap peut être résumée ainsi d'après la description donnée par de Launay⁽⁸⁸⁾ : on enlève par des galeries de mines des tranches successives, de plus en plus profondes, de la roche diamantifère, en les remplaçant au fur et à mesure par du remblai pour éviter les éboulements. Le minerai est éliminé par un puits vertical et transporté sur les *floors*, immenses espaces débarrassés d'herbes et de broussailles, et passés au rouleau. Le minerai est étendu et abandonné à l'air.

Après des alternatives de pluie et de soleil, et après une sorte de labourage, le *blue ground* se désagrège, sauf certaines parties plus dures ou *hard blue* qui échappent à la décomposition ainsi que les roches étrangères. Après 6 mois ou moins, suivant la nature du *blue ground*, des convicts ou des noirs avancent de front sur un rang, font un triage à la main entre les morceaux durs qui sont emportés sur des wagonnets et le minerai tendre plus ou moins désagrégé qui est prêt dès ce moment pour le lavage. Le minerai résistant ou *hard blue* est de nouveau étendu sur d'autres *floors* ou plus généralement envoyé à l'atelier de broyage.

Le minerai désagrégé est soumis ensuite à une préparation mécanique consistant essentiellement en un débouillage, un criblage et un classement par densité dans des appareils qui portent le nom de pans. Ce sont de grands bassins circulaires à fond plat, où se meuvent des bras

tionnaire du Commerce, de l'Industrie et de la Banque. 1-1195. — (88) L. DE LAUNAY. Les diamants du Cap. Baudry et C^{ie}, Paris 1897. — (89 a) F. KUNZ. The production of precious stones in 1905. Geological Survey, Washington. 1904. — (89) GANNAL. J. Chim. Méd. 4-582-1829.

mobiles armés de couteaux. Un courant d'eau, arrivant par la circonférence, apporte le minerai sous forme d'une bouillie épaisse; les parties les plus lourdes restent près de la circonférence, tandis que les parties légères sont entraînées par le courant d'eau. Le minerai concentré est, au sortir du pan, conduit dans des cylindres classeurs et divers appareils, sortes de cribles à secousses, ayant pour but de classer le minerai par densité. Ensuite, on procède au triage du produit le plus dense qui contient le diamant. Cette dernière opération se fait au moyen de tables sur lesquelles le gravier diamantifère est étendu. Il est examiné une première fois à l'état humide par des ouvriers blancs; une seconde fois à l'état sec par des nègres convicts, après quoi on y fait repasser des convicts tant qu'il s'y trouve quelques pierres précieuses.

Le rendement en diamant par rapport au poids de la roche est très faible. Nous emprunterons à de Launay les chiffres donnés pour la période comprise entre 1888 et 1896 à la compagnie de Beers (Mines de Kimberley et de de Beers). Ces rendements sont exprimés en carats par *loads*. Le *load*, mesure usitée à Kimberley; est de 16 pieds cubes, soit 0^m⁵,59 ou 1280 kg. Le carat équivaut à 0^{gr},205.

Années.	Poids en carats par load.	Valeur en francs du carat.
1888-89	1,28	24,60
1889-90	1,15	40,65
1890-91	0,99	36,85
1891-92	0,92	51,85
1892-93	1,05	36,25
1893-94	0,89	30,50
1894-95	0,85	31,85
1895-96	0,91	34,85

La Colonie anglaise du Cap fournit par an 2 400 000 carats, soit 500 kg de diamants dont la valeur brute sur place est d'environ 80 millions⁽⁸⁷⁾. Puis vient l'État d'Orange avec 250 000 carats en 1897 représentant environ 10 millions de francs.

Les mines de l'Inde, jadis les plus importantes, ne produisent plus annuellement que pour 4 ou 5 millions de diamants. Au Brésil l'exploitation ne comporte plus guère que l'extraction du diamant noir ou carbonado, dans la province de Bahia.

L'Australie ne possède pas d'exploitation régulière, le gisement originel n'ayant pas encore été découvert, mais on y rencontre assez fréquemment des diamants dans quelques régions montagneuses. A Bornéo l'exportation serait de 5000 carats de diamants par an. La production totale pour le monde entier, depuis que le diamant est connu, jusqu'à

— ⁽⁹⁰⁾ MOISSAN. *An. Ph. Ch.* (7)-8-466-1896 et *Le four électrique Steinheil*, 1897. — ⁽⁸⁴⁾ DESPRETZ. *C. R.* 37-569 et 433-1855. — ⁽⁹²⁾ LIONNET. *C. R.* 63-213-1866. — ⁽⁹³⁾ HANNAY. *Proc. Roy. Soc. Edinb.* 188 et 450-1880. — ⁽⁹⁴⁾ MARSDEN. *Proc. Roy. Soc. Edinb.* 11-568-1881. — ⁽⁹⁵⁾ CROOKES. *Proceedings of the Royal Institution*, 1894. — ⁽⁹⁶⁾ MAJORANA. *Atti Ac. Lincei* (5)-6-II-141-1896. — ⁽⁹⁷⁾ LUDWIG. *Chem. Zeit.* 25-979-1901; *Z. Elektr.* 8-275-1902. — ⁽⁹⁸⁾ ROSSEL. *C. R.* 123-

l'année 1899, peut être répartie approximativement de la façon suivante :

	Poids en carats.	Valeur en francs.
Indes.	10 000 000	425 000 000
Brsil.	12 000 000	500 000 000
Afrique australe.	62 000 000	1 960 000 000
Total.	84 000 000	2 885 000 000

La production totale des diamants au Transvaal, pour l'année 1905, a été de 144 575 carats, d'une valeur de 4 959 225 francs (Kunz) ^(88 a).

Reproduction du diamant. — La reproduction du diamant devait tenter les chercheurs ; aussi de nombreuses expériences furent-elles entreprises dans ce but. Nous nous limiterons à un court résumé des plus importants travaux publiés sur ce sujet.

En 1828 ⁽⁸⁹⁾, Gannal annonçait qu'en abandonnant durant trois mois, sous une couche d'eau, du phosphore en solution dans le sulfure de carbone, il se formait avec facilité du carbone cristallisé dont certains fragments atteignaient le volume d'un grain de millet. Ces expériences, répétées par Gore puis par Moissan ⁽⁹⁰⁾, ne donnèrent aucun résultat.

A la suite de ses études sur la volatilisation des corps réfractaires au moyen de l'arc électrique, Despretz ⁽⁹¹⁾ chercha à reproduire le diamant. En faisant jaillir l'arc électrique entre une électrode de charbon et une houppe de fil de platine, il obtint une poussière cristalline rayant le rubis qu'il considère, pour cette seule raison, comme du carbone cristallisé. Les petits points brillants, obtenus par Despretz, devaient être formés par des cristaux de siliciure ou de borure de carbone, corps très durs et pouvant provenir de l'existence assez fréquente de la silice et de l'anhydride borique dans les charbons agglomérés.

L'action de l'arc électrique sur le carbone pur n'a jamais fourni de carbone cristallisé. Les extrémités des électrodes, ayant servi à Despretz, furent examinées par Berthelot en 1870 qui reconnut qu'elles étaient transformées en graphite et qu'elles ne renfermaient aucune parcelle de diamant.

Lionnet ⁽⁹²⁾, en 1886, indiqua la production de carbone cristallisé en décomposant le sulfure de carbone par un couple formé d'une feuille d'or sur laquelle est enroulée une feuille d'étain. Ses expériences furent répétées par Moissan et le sulfure de carbone pur ne donna lieu à aucun dépôt, même après une période de cinq années.

J.-B. Hannay ⁽⁹³⁾, en 1880, a tenté de reproduire le diamant, en décomposant l'essence de paraffine ou l'huile de Dippel additionnée de 10 pour 100 de cette essence de paraffine, par le lithium à chaud.

Le métal alcalin et le liquide sont enfermés dans des tubes de fer, soudés à la forge et chauffés ensuite pendant 14 heures. Les tubes éclatent souvent, mais, lorsque l'un de ses appareils a pu résister, on y

116-1896. — ⁽⁸⁹⁾ FRANK, Stahl und Eisen 16-585 ; Chem. Centr. Bl. 575-1896. — ⁽¹⁰⁰⁾ HOCHER-

retrouverait, d'après Hannay, *une masse noire qu'on enlève au ciseau, que l'on pulvérise au mortier et dans laquelle on sent des parties très dures*. Quoique ne résistant pas au choc, ces fragments seraient transparents et présenteraient les propriétés du diamant. Ils brûleraient dans l'oxygène en fournissant un poids d'acide carbonique, proportionnel au poids atomique du carbone. Le gaz de la combustion renfermant 3 pour 100 d'azote, Hannay en conclut que le diamant résulte de la décomposition d'un corps nitré et non d'un hydrocarbure. Moissan⁽⁹⁰⁾ tenta de reproduire ses expériences, mais il dut y renoncer devant l'impossibilité de fermer à la forge les tubes préparés selon les indications de Hannay sans occasionner le départ de leur contenu.

En 1881, Marsden⁽⁹¹⁾, en chauffant de l'argent ou un alliage d'argent et de platine dans une brasque de charbon de sucre, constata la dissolution d'une petite quantité de carbone que le métal ou l'alliage abandonnait par refroidissement. En dissolvant le métal dans l'acide azotique, il recueillit un résidu formé de carbone amorphe, de graphite et de petits cristaux noirs et transparents. La quantité de ces derniers fut beaucoup trop faible pour qu'il fût possible d'en faire la combustion. Moissan⁽⁹⁰⁾ a répété les expériences de Marsden et a reconnu que du diamant noir, plus ou moins bien cristallisé, pouvait peut-être prendre naissance dans ces conditions lorsque le refroidissement du métal se produisait brusquement, mais il ne put jamais obtenir ainsi de diamants transparents.

Expériences de Moissan. — Les recherches de Moissan furent entreprises à la suite de ses travaux sur l'isolement du fluor et de l'étude des propriétés de ce corps simple. Le rôle minéralisateur de cet élément permettait de supposer que le carbone cristallisé pouvait se former par son intervention. Mais, dans l'étude des dérivés fluorés du carbone, Moissan ne put préparer que du noir de fumée. C'est alors qu'il entreprit une série de recherches méthodiques que l'on peut grouper de la façon suivante :

1° Recherches préliminaires sur la composition chimique des cendres de diamant, et sur la présence de diamants microscopiques dans la terre bleue du Cap, les sables diamantifères du Brésil et la météorite de Cañon Diablo ;

2° Préparation du carbone à basse température ;

3° Étude de la solubilité du carbone dans les métaux à des températures de plus en plus élevées ;

4° Influence de la pression sur la cristallisation du carbone.

L'étude de la composition chimique des cendres de diamants d'origines les plus diverses permettait d'y constater la présence constante du fer, du silicium, et souvent du calcium.

L'étude microscopique de la terre bleue du Cap y fit découvrir l'existence de nombreux diamants microscopiques (fig. 5, A, B, C, et 6, B) du boort, du carbon ou diamant noir (fig. 6, A), et aussi du graphite,

MANV. Chem. Zcit. 26-481-1902. — (90) FRIEDLÄNDER. Chem. Centr. Bl. 225-1898 ; Géol. Mag.

variété de carbone qui se produit toujours à une température relativement élevée.

De même dans les sables du Brésil, nous avons rencontré des diamants microscopiques noirs (fig. 7, B), et transparents (fig. 7, A, C). D'autre

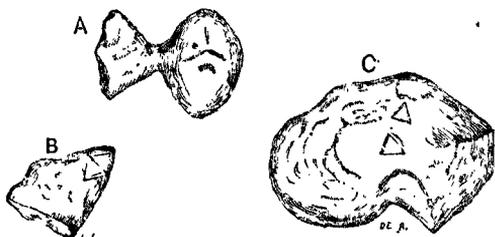


Fig. 5.

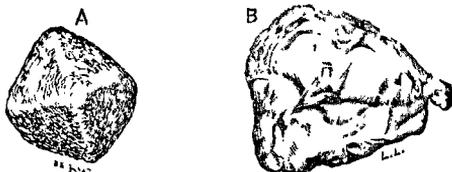


Fig. 6.

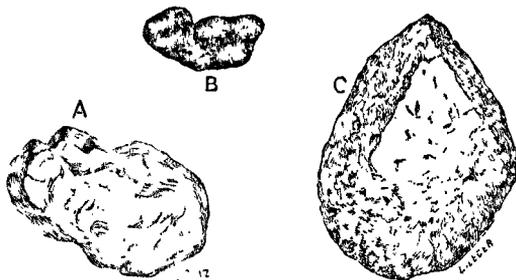


Fig. 7.

part l'existence du diamant dans la météorite de Cañon Diablo démontrait que ce dernier était susceptible de prendre naissance au sein d'une masse métallique.

L'étude de la solubilité du carbone dans les différents métaux à des températures comprises entre celles de leurs points de fusion respectifs et la température de leur volatilisation au four électrique, ne conduisit qu'à la production de nouvelles variétés de graphite sans jamais fournir de diamant. Toutes les réactions, mettant du carbone en liberté à basse température, ne donnèrent que des carbones amorphes.

En dehors du fer de Cañon Diablo, le diamant n'a jamais été rencontré que dans des sables d'alluvion ou des conglomérats de peu de dureté. Au

Cap, le diamant préexistait dans la brèche serpentineuse qui l'entoure, sans quoi il faudrait admettre que les 80 espèces minérales, trouvées dans cette roche désagrégée, se seraient produites dans les mêmes conditions. De plus, dans les puits verticaux du Cap, Moule a rencontré du granit, roche qui a dû être formée sous pression. Le granit, comme le diamant, viendrait du fond de ces puits verticaux. Enfin, les diamants recueillis au Cap se fendent ou éclatent parfois après un temps variable, ce qui semblerait indiquer un état physique instable, dû aux pressions que ce minéral a supportées au moment de sa formation. La lumière polarisée

agit le plus souvent sur le diamant naturel comme elle agit sur une matière transparente comprimée. Cette théorie confirme les prévisions de Daubrée qui admettait que les diamants devaient se trouver dans les couches profondes du globe. Ces considérations conduisirent Moissan à penser que la pression avait dû intervenir dans la formation du diamant. Pour réaliser cette pression, il utilisa l'augmentation de volume que subit la fonte de fer au moment de sa solidification. L'argent saturé de carbone possédant aussi cette propriété, il employa également ce métal.

PRÉPARATION DU DIAMANT TRANSPARENT. — On chauffe au four électrique, pendant 3 à 6 minutes, avec un courant de 550 ampères sous 50 volts, un creuset de charbon contenant 200 grammes de fer de Suède recouvert de charbon de sucre. On arrête le courant et on lève le couvercle du four. On saisit alors rapidement le creuset et on le plonge brusque-

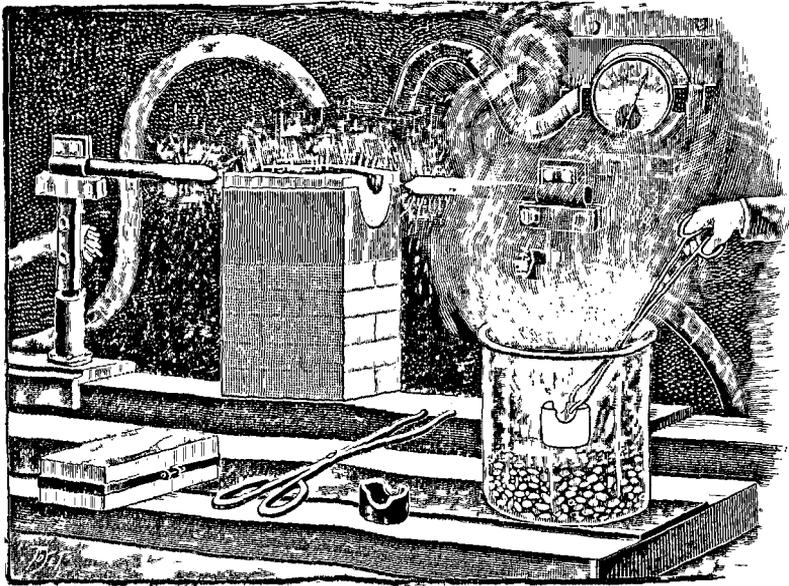


Fig. 8.

ment dans l'eau froide (fig. 8). On obtient de meilleurs résultats en plongeant d'abord dans le métal liquide un cylindre de fer doux fermé par un bouchon à vis et contenant du charbon de sucre fortement comprimé. Le creuset est aussitôt sorti du feu et trempé dans un seau d'eau.

Le culot métallique est ensuite attaqué par l'acide chlorhydrique bouillant, jusqu'à ce que cet acide ne fournisse plus la réaction des sels de fer. Le résidu est constitué par du graphite en petite quantité, quand le refroidissement a été brusque, par un charbon de couleur marron en

lanières très minces, contournées, paraissant avoir subi l'action d'une forte pression, semblable à une variété de carbone trouvé dans la météorite du Cañon Diablo, et enfin par une très faible quantité de carbone dense que l'on isole de la façon suivante.

On traite, à plusieurs reprises, par l'eau régale, puis par des traitements alternatifs à l'acide sulfurique bouillant et à l'acide fluorhydrique. Le résidu est ensuite placé dans de l'acide sulfurique que l'on porte à la température de 200° et dans lequel on projette par petites quantités du nitrate de potassium pulvérisé. Tout le carbone amorphe est détruit. La portion la plus dense, examinée au microscope, ne contient généralement que peu de graphite qui est détruit par transformation en oxyde graphitique au moyen d'un mélange d'acide azotique concentré et de chlorate de potassium. On termine par des traitements alternés à l'acide fluorhydrique et à l'acide sulfurique bouillant.

Après cette séparation, le faible résidu dense est traité par l'iodure de méthylène dont la densité est 5,4. Les parties légères montent à la surface de ce liquide et on les élimine. Il reste quelques fragments noirs

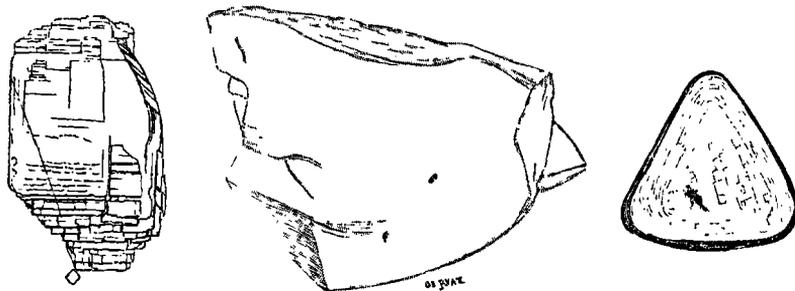


Fig. 9.

en suspension et des petits diamants transparents (fig. 9) tombés au fond du récipient. Les fragments noirs sont du diamant comparable à la variété naturelle désignée sous le nom de carbonado (fig. 10).



Fig. 10.

Le diamant cristallisé peut encore s'obtenir en grenillant dans l'arc du four électrique de la fonte par la fusion d'une tige de fer qui glisse à frottement doux dans une électrode creuse (fig. 11).

La grenaille de fonte, formée dans l'arc, tombe sous forme de petites sphères liquides dans une marmite de fer, placée sous le four, qui contient du mercure surmonté d'une couche d'eau. Les globules de fer sont ensuite attaqués comme précédemment et l'on a obtenu ainsi les cristaux de la figure 12.

Ces cristaux tombaient dans l'iode de méthylène, par conséquent

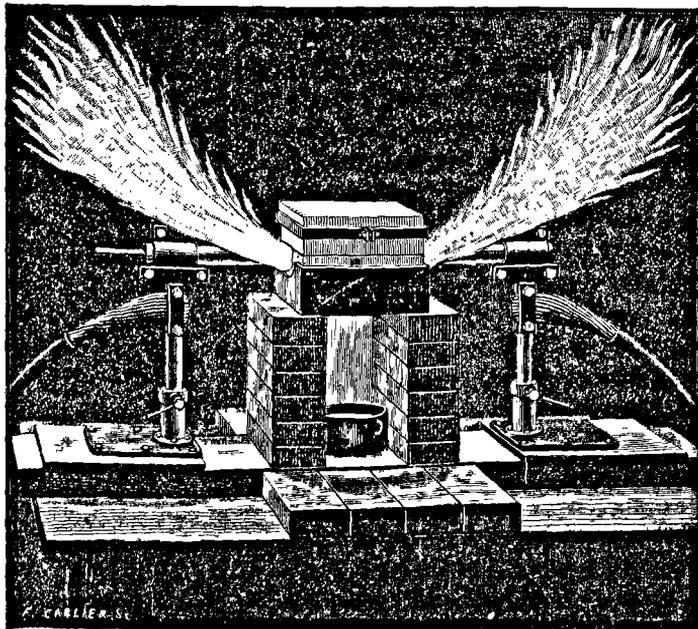


Fig. 11.

leur densité était supérieure à 5,4 et ils rayaient nettement la surface polie d'un rubis.

Dans toutes ces expériences le rendement a été très faible, il a permis cependant de réaliser trois combustions qui toutes ont donné une proportion d'acide carbonique qui correspondait à du carbone pur.

PRÉPARATION DU DIAMANT NOIR.
— En substituant l'argent au fer on n'obtient que du diamant noir. L'argent est saturé de carbone par sa fusion au four électrique avec du charbon de sucre et chauffé jusqu'à commencement d'ébullition du métal. On refroidit ensuite rapidement dans l'eau comme dans le cas précédent. Le métal est attaqué par l'acide azotique bouillant. Le résidu peu abondant est soumis à des traitements alternés à l'acide sulfurique et à l'acide fluorhydrique, après destruction préalable du graphite par le mélange de chlorate de potassium et

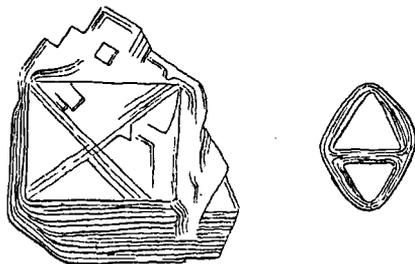


Fig. 12.

caractères physiques des pierres précieuses. Paris 1817. — (107) SÄBECK. Angewandte Krystallogra-

[H. MOISSAN.]

d'acide azotique. Le résidu est ensuite traité par l'iodure de méthylène. Le diamant noir ou carbone ainsi obtenu se présente, soit sous l'aspect grenu, soit sous l'aspect de plaques pointillées, soit en masses à cassures conchoïdes, à aspect peu brillant et gras, d'une densité qui peut varier de 2,5 à 5,5.

Crookes⁽⁹³⁾ a répété les expériences de Moissan et préparé comme lui du diamant noir et du diamant transparent cristallisé. Majorana⁽⁹⁶⁾ et Ludwig⁽⁹⁷⁾ ont également obtenu du carbone cristallisé par dissolution du carbone dans le fer en fusion et solidification sous forte pression. Majorana et Ludwig ont utilisé des dispositifs différents et fait intervenir une pression extérieure. La présence du diamant dans l'acier, signalée par Rossel⁽⁹⁸⁾, puis par Franck⁽⁹⁹⁾, n'a pu être confirmée par Moissan. Hoehermann⁽¹⁰⁰⁾ a obtenu du diamant par l'emploi d'alliage de fer et de titane ou de manganèse et de calcium. Enfin Friedländer⁽¹⁰¹⁾, Hasslinger⁽¹⁰²⁾ et Wolf⁽¹⁰³⁾ ont indiqué la présence du diamant dans des silicates fondus.

Moissan a répété, en 1905, ses premières expériences sur la reproduction du diamant noir et transparent. Il a démontré, par des expériences très simples, qu'en passant de l'état liquide à l'état solide, le fer diminuait de volume, tandis que la fonte, c'est-à-dire le fer saturé de carbone, augmentait de volume. Puis en ajoutant du sulfure de fer au charbon comprimé dans le cylindre de fer doux, fermé par un bouchon à vis, qu'il plonge dans la fonte liquide avant de la refroidir dans l'eau, il a obtenu un rendement meilleur, bien que toujours peu élevé. Du reste, les diamants préparés dans ces nouvelles conditions sont

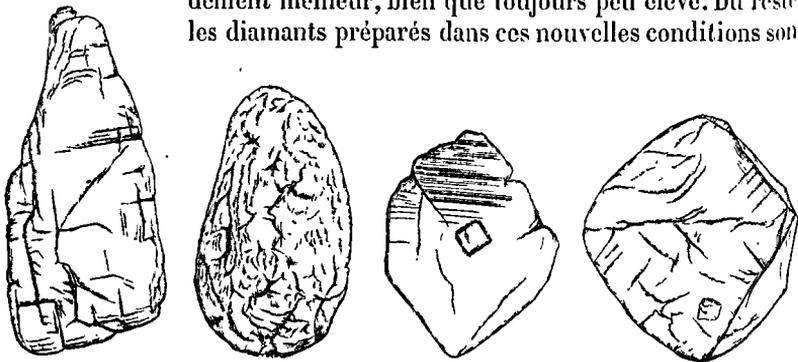


Fig. 13.

toujours microscopiques (fig. 13), mais ils se présentent suivant les conditions de l'expérience sous forme d'octaèdres réguliers, transparents à faces courbes, de cubes, de fragments à cristallisation confuse, de cristaux se brisant à la longue, de gouttes à surface chagrinée, de diamants à crapauds et de carbone ou diamant noir.

Propriétés physiques. — Formes. — Le diamant se présente dans la nature sous des aspects fort différents. On distingue les diamants

phia. Ber'in 1876; Z. Geolog. Gesell. 30-1878. — ⁽¹⁰³⁾ DUFRENOY. Traité de minéralogie et C. R. 40-

crystallisés transparents, les diamants simplement cristallins ou d'aspect fondu plus ou moins gris, désignés sous le nom de boort et, en outre, les diamants noirs ou carbonado, qui sont remarquables par leur dureté.

Le diamant cristallise dans le système cubique. Boutan⁽¹⁾ ramène à trois types principaux les différentes formes observées :

1° Le type octaédrique (fig. 14, A), qui est le plus fréquent surtout

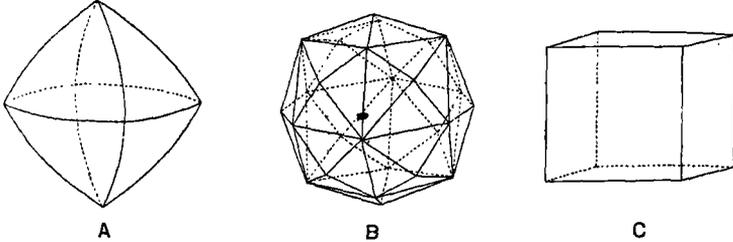


Fig. 14.

dans les gisements sud-africains. Il est généralement combiné au dodécaèdre, au trioctaèdre, à l'hexoctaèdre et au tétrahexaèdre.

2° Le type hexoctaédrique (fig. 14, B), reconnu le plus souvent sur des cristaux provenant du Brésil, est beaucoup moins répandu.

3° Le type cubique (fig. 14, C), le plus rare des trois, rencontré également au Brésil, est souvent associé à l'octaèdre, au dodécaèdre, au tétrahexaèdre et à l'hexoctaèdre.

Les formes cristallines du diamant ont fait l'objet de nombreuses observations⁽¹⁰⁴⁻¹¹⁸⁾. Les faces des cristaux sont courbes et portent fréquemment de nombreuses stries qui en suivent souvent parallèlement les contours. En outre, on observe, dans beaucoup de cas, sur les faces des cristaux, des impressions de formes géométriques régulières et plus rarement des saillies. Nous en donnons un curieux exemple en repro-

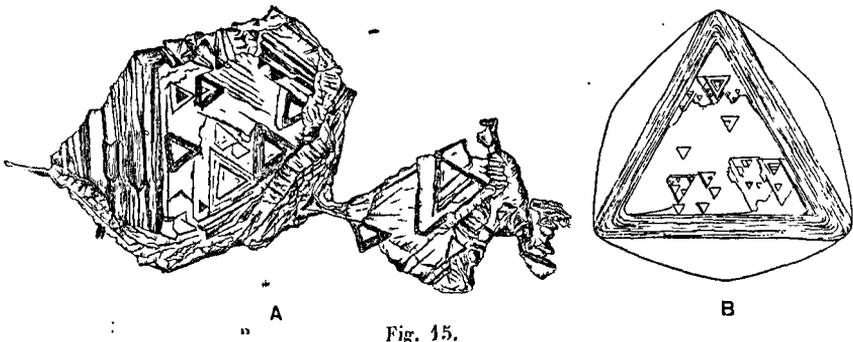


Fig. 15.

duisant un diamant à impressions décrit dans l'article de Boutan (fig. 13, A). Des impressions triangulaires existent presque toujours sur

7-1855. — ⁽¹⁰⁰⁾ DES CLOIZEAUX. Manuel de minéralogie. — ⁽¹¹⁰⁾ WEISS. Neues Jahrb. 1880. —

les faces de l'octaèdre (fig. 15, B), leur orientation est le plus souvent inverse de celle de ces dernières. On a observé aussi des impressions carrées et plus rarement hexagonales (Gœppert) ⁽¹¹⁹⁾.

Les cristaux de diamant présentent parfois dans leur masse des cavités et des inclusions. Les inclusions gazeuses ou liquides ont été rarement observées et sont pour la plupart douteuses, mais les inclusions solides ne sont pas rares et beaucoup d'entre elles ont pu être déterminées. Elles peuvent être formées de petits diamants de teintes différentes ^(120 et 120 a), d'acide titanique (Dumas), de topazes (Damour) ⁽¹²¹⁾, d'oxyde de fer (Cohen) ⁽¹²²⁾, de pyrite (Harting) ⁽¹²³⁾, de lamelles d'or (Delafosse) ⁽¹²⁴⁾ et aussi des matières charbonneuses amorphes [Brewster ^(124 a), Petzoldt ⁽¹²⁵⁾, Friedel ⁽¹²⁶⁾]. Quelques auteurs et notamment Gœppert ⁽¹¹⁹⁾ ont pensé reconnaître, dans ces dernières inclusions, des débris végétaux, mais rien n'est venu, depuis, confirmer ces faits. Certains diamants artificiels (fig. 6), obtenus par Moissan, présentent ces différents caractères ; les stries parallèles et les impressions triangulaires y sont fréquentes. Les inclusions charbonneuses, désignées sous le nom de crapauds et que ce savant ⁽¹²⁷⁾ a reconnues comme étant formées par une variété de carbone plus facilement combustible que le diamant, sont obtenues par refroidissement du culot de fer saturé de carbone, dans de la limaille de fer (Moissan) ⁽⁹⁰⁾. En outre, dans une expérience faite avec de l'argent, contenant une faible quantité d'or, quelques grains de diamant noir étaient imprégnés de ce dernier métal. Le même fait a été observé sur des diamants noirs ou carbons par Des Cloizeaux ⁽¹²⁸⁾.

Dureté. — Le diamant se clive très facilement. Il possède douze systèmes de clivage parallèles aux faces du rhombododécaèdre.

Le diamant est le plus dur des corps connus. C'est le terme 10 de l'échelle de Mohs. Il est moins dur sur la face *a'* que sur la face *p*. La dureté varie en outre suivant la provenance des pierres ; les plus dures sont celles de l'Inde et du Brésil. Ces différences dans la dureté, ainsi que les différences indiquées par Moissan relativement à leurs températures de combustion dans l'oxygène, démontrent bien qu'il existe plusieurs variétés de diamant.

Dimensions. — Les diamants naturels ne sont jamais très volumineux, mais leur grosseur varie dans des limites relativement grandes. Le plus gros diamant, observé jusqu'ici, est un diamant noir de la variété carbonado, trouvé le 15 juillet 1895 dans une terre diamantifère de la province de Bahia. Il fut présenté à l'Académie des Sciences de Paris le 25 septembre 1895 par Moissan ⁽¹²⁹⁾. Il pesait 650 grammes, soit 5075 carats. Ce carbon était poreux et avait perdu, depuis le moment où il avait été retiré du sol, environ 19 grammes. Antérieurement, les plus gros échan-

⁽¹¹¹⁾ GLOCKER. *J. prakt. Chem.* **38**-518-1846. — ⁽¹¹²⁾ LAPPARENT. *Minéralogie*. Paris. — ⁽¹¹³⁾ BREWSTER. *Phil. Trans.* 1817. — ⁽¹¹⁴⁾ HIRSCHWALD. *Z. Kryst.* **1**-212-1877. — ⁽¹¹⁵⁾ BAKER. *J. Chem. Soc.* **37**-570-1880. — ⁽¹¹⁶⁾ MARTIN. *Z. d. Geol. Gesell.* **30**-521-1878. — ⁽¹¹⁷⁾ BAUMHAUER. *Ar. néerl.* **8**-97-1875. — ⁽¹¹⁸⁾ BEHRENS. *Ar. néerl.* **16**-577-1881. — ⁽¹¹⁹⁾ GÖPPERT.

tillons de carbon trouvés pesaient 600 à 800 carats. Un seul avait atteint le poids de 1700 carats.

Parmi les diamants transparents, le plus gros a été trouvé dans l'État d'Orange, c'est l'Excelsior, pesant 971 carats, mais la plupart des diamants qui alimentent les marchés de Londres et d'Amsterdam ne pèsent que quelques carats et s'élèvent rarement à 60.

Parmi les plus gros diamants connus, nous citerons : celui du Rajah de Matan à Bornéo qui est encore brut et possède la forme d'une poire. Il pèse 567 carats ; le Grand Mogol ayant l'apparence d'une demi-sphère et taillé en rose, dont le poids est de 280 carats ; l'Orlow, qui appartient à la cour de Russie, diamant taillé à facettes et d'une eau très pure. Il pèse 195 carats ; le Régent, acheté par Philippe d'Orléans, diamant d'une très belle eau, qui pèse 136 carats, et appartient à la France ; le Grand-duc de Toscane, qui se trouve dans le trésor de la maison impériale d'Autriche, pèse 135 carats et est légèrement coloré en jaune ; l'Étoile du Sud, trouvée au Brésil, qui, brute, pesait 254 carats et qui, taillée, n'en pèse que 125 ; le Koh-i-noor, qui passa en Angleterre lors de l'annexion du Pendjab en 1850, et qui, retaillé à Londres en 1857, ne pèse plus que 106 carats ; le Sancy, diamant d'une eau très pure, taillé en amande, du poids de 55 carats ; le diamant vert de Dresde, qui appartient à la couronne de Saxe et qui pèse 40 carats ; le diamant bleu de Hoop, de 44 carats, taillé en forme de brillant, d'une couleur de saphir, possédant un éclat adamantin et un lustre magnifique.

Il existe, en outre, des diamants microscopiques dans la terre bleue du Cap (fig. 1) et dans les sables du Brésil (fig. 2) ainsi que nous l'avons signalé antérieurement [(Moissan)⁽⁹⁰⁾, (Hussak)^(120 a)]. Ils présentent les mêmes différences d'aspect que les gros diamants. Les fragments noirs sont arrondis, rarement chagrinés, certains montrent des arêtes courbes, d'autres des pointements d'octaèdres. Les diamants transparents sont de grosseur excessivement variable ; quelques-uns sont à peine visibles au microscope. Les uns sont arrondis, les autres possèdent des apparences cristallines très nettes.

Les diamants de synthèse, obtenus par Moissan, présentent beaucoup de ressemblance avec ces diamants microscopiques. Leurs dimensions sont toujours restreintes ; le plus gros diamant artificiel mesurait 0^{mm},7 dans sa plus grande longueur. Leur nature cristalline est généralement plus accusée pour les diamants transparents. On y trouve également des grains arrondis ayant l'aspect du boort et des diamants à crapauds. Les fragments opaques ont un aspect chagriné, une teinte d'un gris noir, identique à celle des échantillons de carbon.

Densité. — La densité des différentes variétés de diamants est comprise entre 3 et 3,5. Les diamants transparents sont généralement les plus denses, cependant certains diamants noirs ont la même densité. Nous

Natuurkundige Verhandelingen van de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen te Haarlem 1864; Jahresb. Schles Gesell. 45-1867 et Abhandl. Schles Gesell. 1869. — ⁽¹²⁰⁾ SONDY. Ber.

réunissons en un tableau quelques-unes des nombreuses déterminations faites sur la densité du diamant :

DATE	AUTEURS DES DÉTERMINATIONS	ORIGINE DU DIAMANT ET NATURE	D. TROUVÉE	TEMPÉ- RATURE	ρ_0
1841	Dumas et Stas ⁽⁷¹⁾ .		5,50 à 5,55	»	»
1840	Rivot ⁽¹⁵⁰⁾	Diamants noirs.	3,012	120,	»
			3,14	»	»
			3,25	»	»
			3,41	»	»
1853	Damour ⁽¹²⁴⁾	Cristaux du Brésil.	5,524	»	»
1855	Dufrenoy ⁽¹⁵²⁾	« Étoile du Sud », Brésil.	5,529	11,0	»
1866	Schrauf ⁽¹⁵³⁾	« Le Florentin » —	5,5145	»	»
1873	Baumhauer ⁽¹⁵⁴⁾	Diamants incolores du Cap, taillés,	3,5217	80	3,5181
		— jaune pâle.	3,5242	80	3,5206
		D. bruts, — —	3,5205	50,2	3,5172
		— incolores.	3,5197	60,8	3,5165
		D. avec une petite tache noire.	5,5225	40,9	3,5193
		— avec taches et crevasses.	3,5065	70,5	3,5050
		— bleus.	3,5178	70	3,5145
		Bort sphéroïdal translucide du Cap.	3,510	70,5	3,5058
		Bort sphéroïdal blanc du Cap.	3,5080	120,5	3,5052
		Bort (Cap).	3,5050	120,5	3,4980
		Carbonado gris, Brésil.	3,2041	100	3,2005
		— gris noir, Brésil.	3,2969	110,1	3,2928
		— noir, Brésil.	3,3495	110,5	3,5449
		Carbonado sphéroïdal, Brésil.	3,2080	120	3,2037
		Masse grise demi-translucide.	3,5114	110,5	3,5063
		Masse blanche demi-translu- cide.	3,5068	110,7	3,5021
1888	Kunz ⁽¹⁵³⁾	Diamants lourds de Dysart- ville.	3,540	»	»
1893	Moissan ⁽¹⁵⁶⁾	Bort du Cap.	»	»	»
		— gris violacé.	»	»	3,49
		— gris fer.	»	»	3,49
		— — —	»	»	3,48
		Carbonado très dur, Brésil.	»	»	3,50
		Bort, Brésil, fragments rouges.	»	»	3,49
		— — — verts.	»	»	3,47
		Diamant taillé jaunâtre du Cap.	»	»	3,51
		Diamants artificiels transpa- reux.	D > 3,4	»	»
		Diamants noirs artificiels.	3 à 3,5	»	»

Chem. Gesell. 2-126-1869. — ^(120 a) KENGGOTT. Sitz. Akad. Wien. 10-182-1853. — ⁽¹²¹⁾ DAMOUR. L'Institut. 77-1853 et Bul. Soc. Géol. 13-542-1855. — ⁽¹²²⁾ COHEN. N. Jahrb. Miner. 1876. — ⁽¹²³⁾ HARTING. Jahresh. 675-1878. — ⁽¹²⁴⁾ DELAFOSSE. Minéralogie. — ^(125 a) BREWSTER. Institut 407-1852; Ph. Mag. (4)-3-284-1852. — ⁽¹²⁶⁾ PERZOLDT. J. prakt. Chem. 25-474-1842. — ^(126 b) FRIEDEL. B. Soc. Ch. (2)-41-100-1884. — ⁽¹²⁷⁾ MOISSAN. C. R. 123-210-1806. — ⁽¹²⁸⁾ DE CLOIZEAUX. An. min. (5)-8-504-1855. — ⁽¹²⁹⁾ MOISSAN. C. R. 121-449-1895; HUSSAK. Chem. Centr. Bl. 871-1891. — ⁽¹³⁰⁾ RIVOT. C. R. 28-517-1849; An. Min. (4)-14-425-1849. — ⁽¹³¹⁾ DUFRENOY. C. R. 40-5-1855. — ⁽¹³²⁾ SCHRAUF. Sitz. Akad. Wien. (2)-54-479-1866. — ⁽¹³³⁾ BAUMHAUER. Ar. néerl. 8-197-1873. — ⁽¹³⁴⁾ KUNZ. Chem. Centr. Bl. 415-1888. — ⁽¹³⁵⁾ MOISSAN. C. R.

Schrötter⁽¹⁵⁷⁾, à la suite d'un très grand nombre de déterminations, a été conduit à représenter la densité moyenne du diamant à T° par la formule suivante : $D = 3,51452 + 0,00065 T$.

Conductibilité. — Le diamant est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Dilatation. — Son coefficient de dilatation est très petit. Il résulte des expériences de Fizeau⁽¹⁵⁸⁾ que ce coefficient varie avec la température et que le diamant comme l'eau présente un maximum de densité. Ce maximum se produirait à la température de $-42^{\circ},5$.

Température.	Coefficient.
50°	0,000001286
40°	0,000001142
30°	0,000000997
20°	0,000000852
10°	0,000000707
0°	0,000000562

Le coefficient de dilatation cubique pour $40^{\circ} = 0,00000254$ et $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta}$ ou variation du coefficient pour $1^{\circ} = 4,52$.

Chaleur spécifique. — La chaleur spécifique du diamant varie avec la température : de 6° à 15° , De la Rive et Marcet⁽¹⁵⁹⁾ ont trouvé 0,1192; de 24° à 70° , Wullner et Bettendorf⁽¹⁶⁰⁾ ont obtenu 0,1429 et Regnault⁽¹⁶¹⁾ de 15° à 100° , 0,1469. Ces nombres ne satisfont pas à la loi de Dulong et Petit. Dewar⁽¹⁶²⁾ trouve de 15° à 1040° 0,366 et Carbonelli⁽¹⁶³⁾ 0,10415 pour la température de 10° à -10° .

Weber⁽¹⁶⁴⁾, dans un travail important sur la détermination de la chaleur spécifique du carbone, a pu tracer la courbe de cette variation et montrer que la chaleur spécifique tend, à mesure que la température s'élève, vers une valeur satisfaisant à la loi de Dulong et Petit. Nous reviendrons plus loin sur les conclusions formulées par cet auteur à propos de l'étude des propriétés générales du carbone.

Couleur. — Les diamants transparents sont généralement à peu près incolores, cependant ils peuvent être faiblement teints de jaune, de bleu, de vert ou de rose. On peut distinguer ces faibles nuances par comparaison. Mais il existe en outre des diamants véritablement colorés, considérés alors comme pierres de fantaisie et pouvant atteindre une grande valeur. Parmi les diamants colorés célèbres, on peut citer le diamant bleu de Hope, le diamant rouge de Paul I^{er}, le diamant rose du prince de la Riccia, le diamant vert du musée de Dresde. On ne sait rien de précis sur les causes de ces diverses colorations. Brewster⁽¹⁶⁵⁾ a montré que certains diamants doivent leur coloration à de petites cavités très

116-458-1895. — (157) SCHRÖTTER. Sitz. Akad. Wien. (2)-63-462-1871. — (158) FIZEAU. C. R. 60-1161-1865; 62-1153-1866; An. Ch. Ph. (4)-8-354-1866. — (159) DE LA RIVE et MARCET. An. Ch. Ph. (5)-2-121-1841. — (160) WULLNER et BETTENDORF. An. Ph. Chem. Pogg. 133-293-1868. — (161) REGNAULT. C. R. 10-632-1840. — (162) DEWAR. Ph. Mag. (4)-64-461-1872. — (163) CARBONELLI. Gazz. Chim. ital. 22-125-1892. — (164) WEBER. An. Ch. Ph. (5)-7-158-1376; An. Ph. Chem. Pogg. 147-511-1872; 154-367-1875. — (165) BREWSTER. Quart. J. Sc.

nombreuses autour desquelles il se serait produit une altération et une compression de leur substance même. Pour G. Rose⁽¹⁴⁶⁾ la coloration verte doit être attribuée à des mélanges mécaniques de matières chloritiques. Pour d'autres minéralogistes, les teintes jaunes et brunes seraient dues à des carbures. Enfin on peut admettre que certaines colorations ne sont dues qu'à des traces d'oxydes métalliques. Quelques-unes de ces diverses colorations se modifient ou disparaissent plus ou moins complètement sous l'action de la chaleur. De nombreuses observations ont été faites sur ce sujet^(147 à 149). Certains diamants noirs, pulvérisés et examinés au microscope, montrent des parties incolores mélangées de parties noires; les dernières, plus combustibles, peuvent disparaître après une chauffe modérée dans l'oxygène (Moissan)⁽⁵⁰⁾.

Propriétés optiques. — L'indice de réfraction du diamant est beaucoup plus grand que celui des autres corps. Cette grande réfringence du diamant est la cause des magnifiques jeux de lumière qu'il peut produire lorsqu'il est convenablement taillé. La valeur de l'indice d'après Fizeau⁽¹⁵⁸⁾ est :

2,4135	pour les rayons rouges.
2,4168 et 2,4195	— jaunes.
2,4278	— verts.

Des Cloizeaux a donné les nombres suivants :

2,414	pour le rouge.
2,428	pour le vert.

Becquerel⁽¹⁵¹⁾ a trouvé pour la raie D : 2,420.

Réfraction moléculaire : $\frac{1}{n-1} \frac{dn}{dt} = 0,000\ 015$ (Dufet)⁽¹⁵²⁾.

Coefficient de dispersion : 0,0044 (Boutan⁽¹⁾).

$$\mu_{\text{Na}} - \mu_{\text{Ni}} = 0,008778,$$

$$\mu_{\text{Ti}} - \mu_{\text{La}} = 0,008260 \text{ (Schrauf)}^{(155)}.$$

Ce coefficient de dispersion est relativement faible par comparaison avec celui des matières carbonées organiques.

Bien qu'appartenant au système cubique, le diamant présente des phénomènes de biréfringence très marqués étudiés d'abord par Brewster et fréquemment observés^(154 à 157) en particulier par Jannettaz, Hirschwald, Mallard, Reinhard Brauns^(157 a). Des Cloizeaux⁽¹⁵⁸⁾ indique que la plupart des cristaux manifestent en lumière polarisée des couleurs irrégulières

Edinb. 1818-1820. — ⁽¹⁴⁶⁾ G. ROSE. Ber. Geol. Gesell. **11**-467-1859. — ⁽¹⁴⁷⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **41**-316-1842. — ⁽¹⁴⁸⁾ HALPHEN. C. R. **62**-1056-1866. — ⁽¹⁴⁹⁾ FLICHT. Ber. Chem. Gesell. 4413-1873. — ⁽¹⁵¹⁾ BECQUEREL. An. Ch. Ph. (5)-**12**-5-1877; C. R. **84**-211-1877. — ⁽¹⁵²⁾ DUFET. Mahresb. 395-1886. — ⁽¹⁵³⁾ SCHRAUF. Jahresb. 12-1881; 299-1884. — ⁽¹⁵⁴⁾ BREWSTER. Ph. T. Roy. Soc. Edinb. 25-1861; Ph. Mag. 25-1863; Berz. Jahresb. **19**-37-1851; Ph. Mag. (4)-**3**-284-1852. — ^(154 a) ARAGO. C. R. **16**-97-1843. — ⁽¹⁵⁵⁾ TRICOURT et OBERHAUSER. An. Ph. Chem. Pogg. **43**-242-1838. — ⁽¹⁵⁶⁾ SORBY et BUTLER. Proc. Roy. Soc. **17**-291-1869. — ⁽¹⁵⁷⁾ SCHRAUF. Jahresb. 1228-1874. — ^(157 a) REINHARD BRAUNS. Die optischen anomalien der Krystalle. p. 180. Leipzig. 1891. — ^(157 b) JANNETTAZ, Bul. mines. **2**-124-1879. — ⁽¹⁵⁸⁾ DES CLO-

et une extinction plus ou moins complète selon l'azimuth. Pour Hirschwald⁽¹¹⁴⁾ le phénomène est presque général. Moissan a observé le même fait pour certains cristaux de diamant artificiel. Jannettaz^(137 b) admettait que la biréfringence du diamant provenait de pressions intérieures ou de phénomènes de trempe Reinhard. Brauns admet aussi que la biréfringence du diamant est due à des tensions intérieures et qu'il est vraisemblable que ce minéral s'est formé sous l'action de fortes pressions qui auraient été la cause de sa biréfringence⁽¹⁵⁹⁾. Cohen a observé un diamant présentant les phénomènes de polarisation d'un agrégat dans lequel les couleurs étaient aussi vives que dans un cristal de quartz^(139 a).

Phosphorescence. — Le diamant est phosphorescent. Cette propriété, connue depuis fort longtemps selon Jamin, a été mentionnée d'une façon certaine par Bayle en 1665. Cette phosphorescence du diamant fut étudiée par divers auteurs^(160 à 165) et tout particulièrement par Becquerel⁽¹⁶⁴⁾. Il est également faiblement fluorescent.

Dans le vide de Crookes, le diamant émet une lumière jaunâtre très forte, donnant un spectre continu avec de belles lignes brillantes dans le vert et dans le bleu : ligne verte $\lambda = 557$; ligne bleu verdâtre $\lambda = 515$; ligne bleue $\lambda = 503$ (Crookes)⁽¹⁶⁶⁾. Sir William Crookes⁽¹⁶⁶⁾ a observé un changement de coloration en laissant le diamant en contact pendant 78 jours avec du bromure de radium. Un diamant jaune devient d'un gris bleu terne. Par l'action prolongée du mélange d'acide azotique fumant et de chlorate de potassium, le diamant redevient brillant et transparent, mais reste gris bleu. Pendant son contact avec le bromure de radium il est phosphorescent.

Propriétés chimiques. — Nous avons vu que l'action d'une température peu élevée n'entraînait pour le diamant que des modifications d'ordre secondaire telles que des changements de coloration. Mais, sous l'action d'une haute température le diamant se transforme en une autre variété de carbone, le graphite. Cette transformation n'a lieu qu'à la température de l'arc électrique ou dans le four électrique.

Lorsque le diamant est fortement chauffé, on constate tout d'abord à la plus haute température que peut fournir le chalumeau, c'est-à-dire environ 2000°, qu'il se produit à sa surface une faible couche noire. Ce phénomène avait déjà été observé par Lavoisier⁽⁶⁴⁾ dans ses expériences sur la combustion du diamant lorsque celui-ci avait incomplètement brûlé dans l'oxygène. Le fragment de diamant restant est recouvert d'un faible enduit noir, le même fait a été vu plusieurs fois par Berthelot⁽¹⁶⁷⁾ dans le cours de ses belles recherches sur le carbone. Moissan⁽⁹⁰⁾, ayant

ZEUX. Manuel de Minéralogie. — ⁽¹⁵⁹⁾ MAC CULLAGH. An. Ph. Chem. Pogg. **44**-544-1858. — ^(159 a) COHEN. Brief. im. N. Jb. **1**-177-1882. — ⁽¹⁶⁰⁾ KUNZ. Chem. Centr. Bl. 562-1891. — ⁽¹⁶¹⁾ DESSAIGNES. J. Phys. **68** et 69-1809. — ⁽¹⁶²⁾ GLADSTONE. Not. et Abstr. Brit. Ass. 60-1860. — ⁽¹⁶³⁾ EDWARDS. Jahresh. **307**-1884. — ⁽¹⁶⁴⁾ BECQUEREL. An. Ph. Ch. (5)-**55**-5-1859. — ⁽¹⁶⁵⁾ CROOKES. An. Ch. Ph. (5)-**23**-555-1881; Chem. N. **43**-257-1881; C. R. **92**-1281-1881; Proc. Roy. Soc. (5)-**32**-206-1881. — ⁽¹⁶⁶⁾ CROOKES. Proc. Roy. Soc. Lond. **74**-47-1904. —

chauffé du diamant dans une brasque de charbon de sucre au chalumeau, a constaté cette même formation d'enduit noir adhérent. L'action de l'acide azotique et du chlorate de potassium fait disparaître lentement cette substance noire sans qu'il soit possible de caractériser la formation d'oxyde graphitique (Moissan)⁽¹⁶⁹⁾.

La transformation du diamant en graphite a été établie nettement pour la première fois par Jacquelin⁽¹⁶⁸⁾ en 1847, puis par Ganiot⁽¹⁶⁹⁾ en 1850 et G. Rose^(169 a) en 1872. Moissan⁽¹⁷⁰⁾ a repris cette expérience en lui donnant une forme nouvelle permettant d'en observer les différentes phases. Au moyen d'un faisceau de lumière électrique, on projette, sur un écran, l'image de deux charbons cylindriques verticaux entre lesquels on peut faire jaillir un arc d'intensité moindre. L'un des charbons, très légèrement creusé, supporte un diamant brut ou taillé de 100 à 200 mmg. dont l'image est projetée dans ces conditions avec une grande netteté. On approche ensuite ces charbons avec lenteur, de façon à faire jaillir l'arc sur le côté et à chauffer progressivement le diamant pour qu'il n'éclate pas tout d'abord. Aussitôt que la température est assez élevée, le diamant est porté à l'incandescence, et on le voit bientôt foisonner sans fondre et se couvrir de lamelles noires de graphite. Examiné après l'expérience, ce graphite se présente sous forme de lamelles hexagonales, séparées les unes des autres et facilement transformables en oxyde graphitique par le mélange d'acide nitrique et de chlorate de potassium.

En chauffant un diamant dans un petit creuset en charbon de cornue, disposé dans le four électrique alimenté par un courant de 500 ampères sous 80 volts, Moissan⁽¹⁷¹⁾ a également obtenu la transformation de ce diamant en graphite. Ici l'arc n'intervient pas directement, l'action calorifique est seule en jeu.

Quelques auteurs^(171 à 173), dans des expériences analogues, ont cru voir le diamant prendre l'état liquide. Cette fusion apparente n'a pu se produire qu'avec le concours d'impuretés fixes ou volatiles existant dans les substances servant de support (fer, silice, anhydride borique, etc.).

Un diamant, placé dans le tube de Crookes, se recouvre superficiellement d'une couche noire très adhérente (Crookes)⁽¹⁷⁴⁾. Moissan⁽¹⁷⁵⁾ a démontré que ce dépôt était formé de graphite par la production d'oxyde graphitique et sa transformation en acide pyrographitique.

Chauffés, dans l'hydrogène à 1200°, les diamants du Cap ne varient pas de poids [Moissan⁽¹⁷⁶⁾, Morren⁽¹⁷⁷⁾]. Lorsque l'on opère sur des pierres taillées un peu jaunâtres, il arrive le plus souvent qu'elles changent légèrement de teinte; elles deviennent d'un jaune plus pâle; mais, parfois

(167) BERTHELOT. C. R. **135**-1018-1902. — (168) JACQUELIN. An. Ch. Ph. (5)-**20**-459-1847; C. R. **24**-1050-1847. — (169) GANIOT. Gazzet. ch. ital. **358**-1850. — (169 a) G. ROSE. Jahresh. **213** et **1088**-1872. — (170) MOISSAN. C. R. **117**-423-1893. — (171) SILLIMAN. Am. J. Sc. **5**-561-1822; GRISCOM. Am. J. Sc. **6**-541-1823; SILLIMAN Am. J. Sc. **10**-119-1826; An. Ch. Ph. (2)-**22**-526 et **24**-216-1823. — (172) MARX. J. Chem. Ph. Schweig. **47**-524-1826. — (172 a) MURRAY. An. Phil. Lond. **22**-465-1831. — (173) DESPRETZ. C. R. **29**-48-545 et 709-1849; **30**-367-1850; **37**-

aussi, elles perdent de leur limpidité et restent laiteuses (Moissan)⁽¹⁷⁶⁾.

Le diamant, maintenu au rouge dans un courant de fluor, ne change pas de poids. Le chlore sec n'agit pas sur le diamant entre 1100° et 1200°. Il en est de même du gaz acide fluorhydrique (Moissan)⁽¹⁷⁶⁾.

Le diamant brûle dans l'oxygène en donnant de l'anhydride carbonique. La combustion vive est précédée d'une combustion lente (Moissan) que l'on peut facilement constater par la formation d'un précipité dans l'eau de baryte que traversent les produits gazeux au sortir du tube où est chauffé le diamant. Ce précipité prend naissance à une température nettement inférieure à celle où se produit l'incandescence. Dans les expériences de Moissan, les températures ont été déterminées aussi exactement que possible à l'aide d'une pince thermo-électrique. Les températures de combustion lente (apparition du précipité barytique) sont comprises entre 690° et 800°; les températures d'incandescences de 800° à 875°. En outre, il résulte de ces divers essais que le carbone est la variété la plus facilement combustible (température de combustion de 690° à 710°), puis vient le diamant cristallisé transparent (température de combustion de 720° à 780°) et finalement le boort (température de combustion de 790° à 800°) (Moissan)^(176 et 178).

Les nombreux savants^(177 et 179 à 184) qui se sont occupés de la combustion du diamant ont reconnu que ce carbone laissait toujours une faible quantité de cendres. Erdmann et Marchand⁽¹⁸⁰⁾ ont trouvé pour les diamants les plus limpides 0,08 à 0,15 pour 100 de cendres, mais pour les variétés impures cette proportion de cendres est plus élevée. Moissan⁽⁸⁰⁾ a trouvé 4,8 pour 100 de cendres après combustion d'un carbon du Brésil.

La nature chimique des cendres dans lesquelles on n'avait antérieurement signalé que le fer et le silicium a fait l'objet de recherches minutieuses plus récentes. Moissan y a reconnu la présence constante du fer qui est presque toujours accompagné de silicium, de calcium et de magnésium. Quelques échantillons de cendres ont fourni nettement les réactions du titane. Une analyse quantitative a pu être faite sur les cendres d'un carbon du Brésil. Elles renfermaient :

	Pour 100 de cendre.	Pour 100 de carbon.
Sesquioxyle de fer.	53,3	2,2
Silice.	33,1	1,4
Chaux.	13,2	0,6
Magnésic.	Traces.	

La chaleur de combustion du diamant a été déterminée tout d'abord par Favre et Silbermann qui ont trouvé 7770^{cal},1. Berthelot⁽¹⁸⁵⁾, de

443 et 560-1855. — (174) CROOKES. On radiant matter, Conférence Ass. brit. Sheffield 1879; Chem. N. 74-50-1896. — (175) MOISSAN. C. R. 124-635-1897. — (176) MOISSAN. C. R. 116-460-1895. — (177) MORREN. C. R. 70-990-1870. — (178) MOISSAN. C. R. 135-921-1902. — (179) PETZOLDT. J. prakt. Chem. 23-475-1841; 25-474-1842. — (180) ERDMANN et MARCHAND. J. prakt. Chem. 23-159-1841. — (181) DUMAS et STASS. An. Ch. Ph. (5)-1-5-1841. — (182) G. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 148-497-1875. — (185) ROSCOE. C. R. 94-1180-1882; An. Ch. Phys. (5)-

son côté, a obtenu $7855^{\text{cal}},5$. La transformation en oxyde de carbone correspond à $2141^{\text{cal}},7$ (Berthelot) ⁽¹⁸⁶⁾.

La vapeur de soufre n'attaque le diamant qu'avec difficulté. Il faut chauffer à 1000° pour que la réaction se produise avec le diamant transparent; avec le diamant noir, elle commence à 900° (Moissan) ⁽¹⁷⁶⁾.

La vapeur de sodium est sans action sur le diamant à la température de 600° . Le fer, amené à l'état liquide, se combine énergiquement au diamant et fournit une fonte qui, par refroidissement, laisse déposer du graphite (Moissan) ⁽¹⁷⁶⁾. Selon Hempel ⁽¹⁸⁷⁾, la réaction commence à 1160° . Le platine fondu l'attaque avec rapidité (Moissan) ⁽¹⁷⁶⁾.

Le bisulfate de potassium et les sulfates alcalins en fusion n'attaquent pas le diamant. Il en est de même pour le sulfate de calcium qui, à 1000° , n'est pas réduit (Moissan) ⁽¹⁷⁶⁾.

Le diamant n'est pas attaqué par le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique (Berthelot) ⁽¹⁸⁸⁾ ni par l'acide iodique (Ditte) ⁽¹⁸⁹⁾. Le mélange d'acide sulfurique et de bichromate l'oxyde d'après Rogers ⁽¹⁹⁰⁾.

Lorsque l'on maintient le diamant dans du carbonate de potassium ou de sodium en fusion à une température comprise entre 1000 et 1200° , il disparaît rapidement en donnant de l'oxyde de carbone. Moissan ⁽¹⁷⁶⁾ n'a pu constater la présence d'hydrogène dégagé dans cette réaction, ce qui tendrait bien à démontrer l'absence d'hydrocarbures et d'hydrogène dans le diamant.

Poids moléculaire du diamant. — Le diamant paraît bien être le carbone sous la forme la plus condensée que nous connaissons. On n'a pu jusqu'ici mesurer directement l'ordre de grandeur de cette condensation. En se basant sur la valeur plus élevée de sa chaleur spécifique par rapport à celles du graphite et du carbone amorphe, on est conduit à admettre un poids moléculaire plus élevé.

Kerckoff, en appliquant la loi de Dulong et Petit avec les valeurs respectives $0,2608$; $0,2000$ et $0,147$ pour le carbone amorphe, le graphite et le diamant, représente la condensation de ces divers carbones par les symboles C_3 , C_5 , C_8 . Kolbe admet la condensation correspondant à C^5 pour le diamant. Enfin Carbonelli ⁽¹⁴³⁾, adoptant la valeur $0,10415$ comme valeur de la chaleur spécifique et appliquant la loi de Dulong et Petit, montre que le poids moléculaire du carbone est, dans ce cas, égal à 60 , soit C^5 . Enfin pour W. Vaubel, le graphite étant représenté par C^{24} , le diamant correspondrait à $C^{37,7}$. On ne peut tirer aucune conclusion précise de ces différentes considérations.

Taille du diamant. — La taille du diamant, bien qu'imparfaite, était connue aux Indes dès les temps les plus reculés. Selon Pline, les

26-156-1882. — ⁽¹⁸⁴⁾ FRIEDEL. B. Soc. Ch. (2)-41-106-1884. — ⁽¹⁸⁸⁾ FAYRE et SILBERMANN. An. Ch. Ph. (5)-34-357-1852. — ⁽¹⁸⁶⁾ BERTHELOT. C. R. 90-1240-1880. — ⁽¹⁸⁷⁾ HEMPEL. Ber. Chem. Gesell. 998-1885. — ⁽¹⁸⁸⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-19-599-1870. — ⁽¹⁸⁹⁾ DITTE. Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1870. — ⁽¹⁹⁰⁾ ROGERS. Am. J. Sc. (2)-6-110-

Romains auraient utilisé sinon la taille, du moins le polissage du diamant. Ce n'est qu'au xv^e siècle que la taille paraît avoir été faite d'une façon méthodique en Europe. On l'attribue à Louis de Berquem, lapidaire à Bruges en 1476. La taille du diamant comporte trois opérations : le *clivage*, le *brutage* et le *polissage*.

Le clivage qui se fait parallèlement aux faces de l'octaèdre a pour but de dégrossir le diamant et de lui donner une forme, aussi rapprochée que possible, de celle qu'il doit avoir définitivement. Le diamant est fixé à l'aide d'un mastic spécial à l'extrémité d'un cylindre de bois qui lui sert de support. Sur d'autres bâtons semblables sont disposées, de la même façon, des lames de diamant déjà-clivé à bords tranchants. A l'aide de ces lames, l'ouvrier fait par frottement une entaille sur le diamant à cliver. Ensuite, au moyen d'un couteau d'acier sur lequel il frappe un coup sec avec une baguette de fer, l'ouvrier produit facilement le clivage.

Ce clivage n'est pas toujours employé. Il sert surtout à enlever les parties défectueuses d'un cristal.

Le brutage qui consiste à donner au diamant sa forme définitive s'obtient par frottement de deux diamants l'un sur l'autre. Il peut être fait à la main ou mécaniquement.

Le polissage, qui a pour but d'obtenir le poli définitif des facettes, est produit mécaniquement par le frottement du diamant contre une roue horizontale qui tourne avec une vitesse de plus de deux mille tours par minute.

Ce disque est généralement en acier doux et est recouvert de poussière de diamant ou *égrisée* délayée dans de l'huile d'olive. Pendant cette opération, le diamant est enchâssé dans un alliage de plomb et d'étain coulé dans une coquille en cuivre.

Le diamant se taille en rose, en brillant et plus rarement en tables et en briolettes.

Nous renvoyons pour les détails de cette industrie aux traités spéciaux.

La taille du diamant a été longtemps monopolisée à Amsterdam. Elle fut pratiquée ensuite à Anvers. En France, il existe quelques ateliers pour la taille du diamant à Paris et dans différentes villes.

Applications. — Les applications industrielles du diamant sont fondées sur son extrême dureté. L'une des plus anciennes serait la production d'entailles sur pierre dure. Puis vient ensuite son utilisation pour la taille du verre. Un fragment quelconque de diamant raye le verre, mais seuls les fragments qui ont des arêtes courbes, les cristaux naturels, sont susceptibles de produire cette entaille du verre qui en facilite la rupture sous l'effort d'une faible pression. Cette propriété des cristaux naturels fut étudiée en 1816 par Wollaston.

On peut citer, comme autres utilisations, le travail des métaux trempés,

1847. — ⁽¹⁹¹⁾ KERCKHOFF. *Ar. néerl.* 2-280-1867. — ⁽¹⁹²⁾ KOLB. *J. prakt. Chem.* (2)-7-119-1875. — ⁽¹⁹³⁾ CARBONELLI. *Chem. Centr. Bl.* 148-1892. — ⁽¹⁹⁴⁾ W. VAUBEL. *Z. angew. Chem.* 60-1900.

le rhabillage des meules de moulin, la fabrication des pivots des instruments de précision, et surtout le forage des trous de mines. On utilise, pour ces diverses applications, les fragments de diamant et principalement le carbonado dont la valeur est, actuellement, d'environ 65 francs le carat.

Le prix du diamant transparent, exclusivement réservé à la joaillerie, varie dans de grandes proportions avec plusieurs facteurs tels que la grosseur, la limpidité et la couleur. Le diamant taillé d'un carat de qualité moyenne valait, en 1844, lors de la découverte des mines de Bahia, environ 300 francs. A la fin du second empire, le prix s'éleva à 700 et 800 francs, puis, à la suite de la découverte des mines du Cap, il s'abaisa de nouveau à 500, 400 et même 300 francs. Aujourd'hui, le diamant ordinaire taillé en brillant vaut environ 300 francs le carat. Quand il est d'une très belle eau, son prix s'élève à 500 francs. On sait que la valeur d'un diamant de plusieurs carats est en général obtenue en multipliant le prix d'un carat par le carré du nombre représentant les carats. Mais cette règle est loin d'être absolue, car les qualités particulières de chaque pierre peuvent la faire varier. De plus, nous ne devons pas oublier que les puissantes Sociétés des mines du Cap évitent de jeter sur le marché une trop grande quantité de diamants pour ne pas en avilir la valeur. Les limites dans lesquelles peuvent se produire les fluctuations de prix de ce précieux minéral sont donc très étendues..

GRAPHITES

État naturel. — Le graphite est un carbone amorphe ou cristallisé qui se différencie nettement du diamant. Sa densité est beaucoup plus faible, sa dureté est nulle et il n'est jamais transparent. Il se rencontre assez fréquemment dans la nature, où il constitue parfois des gisements considérables. C'est un minéral des terrains anciens; on le trouve le plus souvent dans les granits, les porphyres, les gneiss, les micaschistes et les calcaires. Il peut aussi se rencontrer dans des dépôts sédimentaires voisins de ces roches.

Le graphite est assez répandu en Europe où plusieurs gisements sont exploités. En Angleterre, une importante mine, maintenant épuisée, existait à Borrowdale ⁽¹⁹⁵⁾, dans le Cumberland. Selon Postlethwaite ⁽¹⁹⁶⁾, le graphite de Borrowdale aurait pris naissance par l'action de masses ignées sur des couches bitumineuses. On a trouvé un schiste graphitique à Donégal (Écosse) ^(196 a).

Il existe quelques gîtes de graphite en Suède, principalement dans la province de Westmanland (mines de Skrammelfall, de Sillkjorn, et de

⁽¹⁹⁵⁾ RAMMELSBERG. Ber. Chem. Gesell. 188-1878; Ph. Mag. (5)-30-280-1890. — ⁽¹⁹⁶⁾ POSTLETHWAITE. Ph. Mag. (5)-30-280-1890. — ^(196 a) Moss. Proc. Roy. Soc. Dublin 8-206-1895. —

Alfäll). Le graphite y forme des couches irrégulières dans la granulite, traversée par des raies fines de quartz et de muscovite. Ces couches graphitiques se rencontrent encore sur la côte de la province Anzermanland. Dans l'île Hernou, le graphite se trouve dans des gneiss. On l'a signalé en outre dans les provinces de Westerbotten et de Norrbotten ⁽¹⁹⁷⁾.

Les gisements français de graphite sont assez nombreux, mais de peu d'importance. Le graphite a été trouvé surtout en Bretagne, dans le Plateau Central, dans les Pyrénées et dans les Alpes (Lacroix) ⁽¹⁹⁸⁾.

Plusieurs gisements se rencontrent en Italie dont quelques-uns sont exploités. On trouve du graphite dans la vallée du Chisone et dans celle de l'un de ses affluents, le torrent Risagliardo. La mine de Gellici est dans la vallée de Comba Oscura (Sestini) ⁽¹⁹⁹⁾.

L'Allemagne et l'Autriche possèdent plusieurs mines importantes de graphite, principalement en Bavière et en Bohême. Les gisements de la Bohême ont été décrits par Bonnefoy ⁽²⁰⁰⁾. Le graphite se rencontre aux environs de Kruman et de Schwartzbach. On le trouve en outre près de Mies et de Kuttenberg, sur la frontière de la Bohême et de la Moravie à Svojanow (Moravie), dans la Basse-Autriche, surtout dans la partie qui est au nord du Danube et aussi dans la région de Mautern et de Saint-Polten. Dans le sud de la Bohême, à Bergbau, le graphite existe entre Eggelschlag et Prsnitz sur une longueur de 25 kilomètres et sur une largeur de 16 kilomètres. Le gneiss qui est en contact avec le graphite est très siliceux et ce dernier contient de l'argile imprégnée d'oxyde de fer et aussi de la pyrite (Th. Andrée).

Dans les environs de Passau, on rencontre une terre graphitique que l'on exploite (Putz) ⁽²⁰²⁾. A Wirges, dans le pays de Montaubaur, en Nassau, le graphite est en nodules renfermant 37 pour 100 de carbone (Casselmann). Dans le district de Wiederwiese, il est intercalé avec du spath calcaire dans des crevasses du calcaire dévonien (Rath) ⁽²⁰⁴⁾. Le graphite se trouve encore à Murthal (Styrie) ⁽²⁰⁵⁾.

La Russie et surtout la Sibérie possèdent des gisements de graphite ^(206 à 209), dont quelques-uns sont très riches. On en a découvert en outre un certain nombre lors des explorations géologiques effectuées pour la construction du Transsibérien ⁽²¹⁰⁾.

Le graphite existe en abondance à Ceylan, dans les provinces du Sud, de l'Ouest, de Sabaragamurva et du Nord-Ouest ^(211 à 214). On en rencontre

⁽¹⁹⁷⁾ LEBEAU. Dictionnaire de Wurtz, 2^e suppl. 4^e partie, 916. — ⁽¹⁹⁸⁾ LACROIX. Minéralogie de la France. Paris, 1897. — ⁽¹⁹⁹⁾ SESTINI. Gazzet. ch. ital. 25-121 et 216-1895. — ⁽²⁰⁰⁾ BONNEFOY. An. Min. (7)-15-157-1879. — ⁽²⁰²⁾ II. PUTZ. Jahresh. 2069-1885. — ⁽²⁰⁵⁾ CASSELMANN. Jahresh. 742-1860 et An. Chem. Pharm. Lieb. 115-346-1860. — ⁽²⁰⁴⁾ RATH. Jahrb. Min. 521-1874. — ⁽²⁰⁵⁾ JOHN. Z. Kryst. 24-647-1895. — ⁽²⁰⁶⁾ RANMELSBURG. Ber. Chem. Gesell. 188-1875. — ⁽²⁰⁷⁾ KERN. Chem. N. 32-229-1875. — ⁽²⁰⁸⁾ HEPWORTH-COLLING. Chem. N. 57-56-1888. — ⁽²⁰⁹⁾ KREUTZ. Chem. Centr. Bl. 877-1891; Anz. Akad. Wissen. Krakau. 22-1890. — ⁽²¹⁰⁾ JACZEWSKI. Jahrb. Min. 74-1901; Explor. géol. et min. le long du chemin de fer de Sibérie 9-19-1899. — ⁽²¹¹⁾ WALTHER. Z. Geol. Gesell. 41-359-1890. — ⁽²¹²⁾ JANNASCH et LOCKE. Z. anorg. Chem. 6-57-1894. — ⁽²¹³⁾ DIERSCHKE. Jahrb. Geol. Reich. Wien. 48-251-1890; J. Chem. Soc. 76-50-1899. — ⁽²¹⁴⁾ ANANDA K. COO-MARA SWANG. Quart. J. Geol. Soc. 56-

également dans les Indes anglaises, dans le Neduvengand-District et le Mudalay-District. A Singbhom près de Calcutta, Breithaupt⁽²¹⁵⁾ a signalé un graphite qu'il considère comme une variété nouvelle.

En Amérique, la présence du graphite a été reconnue, en Californie⁽²¹⁶⁾, au Canada^(217 et 218), dans le Groenland⁽²¹⁹⁻²²⁰⁾ et dans quelques autres régions. Kemp⁽²²¹⁾ le signale dans un calcaire de Port-Henry (New-York). Au Brésil, Orville A. Derby a trouvé un graphite contenant de la monazite. Moissan⁽²⁰⁾ l'a caractérisé en très petits cristaux dans les sables diamantifères du Brésil.

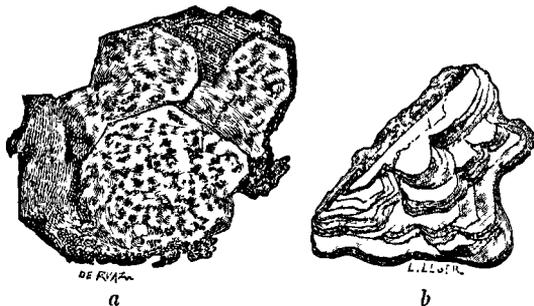


Fig. 16.

On ne connaît jusqu'ici que peu de gisements de graphite en Afrique. Citons cependant le gisement de Springvale (Natal). Moissan⁽²²³⁾ a trouvé de petites parcelles de graphite dans la terre bleue du Cap. Ce graphite se présente en cristaux réguliers (fig. 16 a) ou en masses arrondies à feuillet superposés (fig. 16 b).

Enfin, le graphite se rencontre en abondance dans la Nouvelle-Zélande (Emerson et Mac-Ivor)⁽²²⁴⁾.

Nous avons vu que le diamant pouvait se rencontrer dans les météorites, il en est de même du graphite ; mais la présence de ce dernier est plus fréquente. L. Smith⁽²²⁵⁾ l'a reconnu dans quelques météorites carbonifères. Berthelot⁽²²⁶⁾ a particulièrement étudié le graphite de la météorite de Craubourne (près de Melbourne). Moissan⁽²²⁷⁾ a isolé du graphite de la météorite de Cañon-Diablo et de quelques autres météorites⁽²⁰⁾.

Historique. — Le nom de *graphite* a servi à désigner, pendant longtemps, un certain nombre de minéraux, d'un aspect extérieur assez semblable et possédant la propriété commune de laisser des traces sur le papier, tels que le sulfure de molybdène ou de plomb. Mais un examen plus attentif de ces substances permet de distinguer entre elles des différences fondamentales.

C'est ainsi qu'en 1740, Pott⁽²²⁸⁾ reconnaissait que l'un de ces minéraux, appelé *plombagine*, ne renfermait pas de plomb. Quist confirma ce

590-1900. — ⁽²¹⁵⁾ BREITHAUPT. Berg. Hutt. Zeit 348 et 358-1859; Jahresh. 765-1859. — ⁽²¹⁶⁾ Chem. N. 7-209-1868. — ⁽²¹⁷⁾ DAWSON. Les ressources minérales du Canada, 1900. — ⁽²¹⁸⁾ DAWSON. Am. J. Sc. (2)-50-150-1870. — ⁽²¹⁹⁾ NORDSTRÖM. Jahresh. 1150-1874. — ⁽²²⁰⁾ L. SMITH. An. Ch. Ph. (5)-16-481-1879. — ⁽²²¹⁾ KEMP. Am. J. Sc. (3)-40-62-1890. — ⁽²²²⁾ ORVILLE et A. DERBY. Am. J. Sc. 13-211-1902. — ⁽²²³⁾ MOISSAN. C. R. 116-292-1893; Le four électrique. Paris. Steinheil 153-1897. — ⁽²²⁴⁾ EMERSON et MAC-IVOR. Chem. N. 55-125-1887. — ⁽²²⁵⁾ L. SMITH. An. Ch. Ph. (5)-9-265-1876. — ⁽²²⁶⁾ BERTHELOT. C. R. 73-404-1871. — ⁽²²⁷⁾ MOISSAN. Le four électrique. Paris. Steinheil 142-1897. — ⁽²²⁸⁾ POTT. Geschichte der Chem.

résultat en 1754. D'autre part, en 1778, Scheele⁽²²⁹⁾ établissait que la variété, nommée *molybdène*, contenait du soufre et une nouvelle espèce de terre à fonction acide à laquelle il donna le nom d'*acide de la molybdène*. Peu après en 1779, en étudiant le minéral désigné par Cronsted⁽²³⁰⁾ sous le nom de *molybdena textura micacea granulata*; il montra que cette substance était très différente de la précédente, et possédait la propriété de fournir par l'action du nitre de l'acide carbonique.

A la suite de ces recherches, Scheele admit que la plombagine était « une espèce de soufre ou de charbon minéral, composé d'acide méphitique uni à une grande quantité de phlogistique ». Il considérait que la petite quantité de fer qu'il avait rencontrée dans le graphite était une impureté, mélangée mécaniquement et due à la présence de pyrite. En outre, Scheele identifie avec la plombagine le résidu noir résultant de la dissolution de la fonte de fer dans l'acide sulfurique étendu. Mais, dominé par la théorie du phlogistique, Scheele ne put reconnaître la véritable nature du graphite. Après lui, une nouvelle confusion se produisit; toutefois le graphite fut le plus généralement regardé comme un carbure de fer.

Cette opinion était encore partagée par Thénard⁽²³¹⁾ en 1827 qui considéra la plombagine pure comme un carbure de fer renfermant 92 parties de carbone pour 8 parties de fer. Cependant, à cette époque, un certain nombre d'expériences avaient été faites, infirmant nettement l'idée d'une telle composition pour le graphite. Mackenzie en 1800 avait établi que ce corps donne, à poids égaux, autant d'acide carbonique que le charbon. En 1802, Clément et Desormes démontraient que les divers charbons, y compris le graphite, absorbaient en brûlant la même quantité d'oxygène, déduction faite du poids des matières minérales qu'ils renfermaient. D'autre part, en 1809, Théodore de Saussure⁽²³²⁾ avait trouvé seulement $\frac{4}{100}$ pour 100 de fer dans un graphite de Cornouailles; mais de nombreuses analyses firent voir, en outre, que beaucoup de graphites renfermaient des quantités notables de matières minérales de natures diverses.

En 1814, Davy⁽²³³⁾ reconnut la présence d'une petite quantité d'hydrogène dans le graphite de Borrowdale. Guyton de Morveau⁽²³⁴⁾ qui avait tout d'abord regardé le graphite comme un composé oxygéné du carbone avait, antérieurement à Davy, trouvé aussi de l'hydrogène dans le graphite de Keswick (Cumberland) et dans celui de Villars (Piémont). Citons encore Karsten⁽²³⁵⁾ qui envisage le graphite comme une combinaison de carbone, d'oxygène et de fer, cristallisable dans la fonte et Sefström⁽²³⁶⁾, qui, en 1827, montra que le fer n'est pas un constituant du graphite.

Il faut arriver à Berzélius pour voir se préciser davantage les idées

mie. Kopp. 3-290. — (229) SCHEELÉ. Mémoires de Chimie. Traduction française, 1^{re} partie 236 — (230) SCHEELÉ. Minéralogie de Cronsted. Traduction française. — (231) THÉNARD. Traité de Chimie. 1827. — (232) TH. DE SAUSSURE. An. Ch. (1)-71-285-1809. — (233) DAVY. An. Ch. Ph. (2)-1-25-1816. — (234) GUYTON DE MORVEAU. An. Ch. (1)-31-401-1799; 84-257-1812. — (235) KARSTEN. Berzélius Jahrsb. 7-205-1825. — (236) SEFSTRÖM. An. Ph. Chem. Pogg. 16-

sur la nature véritable du graphite. Dans son *Traité de chimie* (édition de 1845), ce savant le considère comme un état allotropique du carbone, mais il confond sous ce nom des produits très différents tels que les charbons de cornue et d'autres carbones de pyrogénéation.

En 1860, Brodie⁽²³⁷⁾, en traitant le graphite à la température du bain-marie, par un mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique put le transformer en une matière de couleur jaune clair, formée de petites lamelles transparentes ayant conservé la forme des cristaux primitifs, répondant à la formule $C^{12}H^4O^5$, et à laquelle il donna le nom d'acide graphitique. Ce composé fut en outre étudié par Gottschalk^(237 a) en 1865.

En appliquant la curieuse réaction de Brodie à l'étude des diverses variétés de carbone, Berthelot⁽²³⁸⁾ put enfin donner une définition précise du graphite : On doit désigner sous le nom de graphite toute variété de carbone susceptible de fournir par oxydation un oxyde graphitique.

En 1891, Luzi⁽²³⁹⁾, reprenant une réaction déjà signalée par Marchand⁽²⁴⁵⁾, Schafhautl⁽²⁴¹⁾ et Brodie⁽²³⁷⁾, remarqua que certains graphites pulvérisés et humectés de quelques gouttes d'acide azotique fumant chargé de vapeurs nitreuses foisonnaient sous l'action de la chaleur. Cette propriété était commune à un certain nombre d'échantillons de graphite naturels, alors que d'autres, soumis à la même réaction, ne subissaient aucun changement. Il proposa de réserver aux premiers le nom de graphite et de désigner les seconds sous le nom de graphitites.

Plus récemment, Moissan⁽⁹⁰⁾, dans le cours de ses recherches sur les diverses variétés de carbone, généralisait ce fait que le graphite est une forme stable du carbone à haute température, préparait et étudiait de nombreuses variétés de graphites. Il reproduisait notamment les graphites foisonnants et montrait enfin que le graphite, état allotropique du carbone, comme le diamant, possédait comme ce dernier cette propriété de n'être pas toujours rigoureusement comparable à lui-même, et de pouvoir se présenter avec des propriétés et des aspects différents. Il existe plusieurs espèces de graphites comme il existe plusieurs espèces de diamants. Leur transformation en oxyde graphitique par oxydation reste le seul caractère qui leur soit commun ; les autres propriétés d'ordre chimique ou d'ordre physique pouvant présenter des différences plus ou moins profondes.

GRAPHITES NATURELS

Extraction. — L'extraction du graphite ne se différencie pas sensiblement des autres exploitations minières. L'étendue des gisements et

168-1829. — (237) BRODIE. *An. Ch. Ph.* (3)-59-466-1860. — (237 a) GOTTSCHALK. *J. prakt. Chem.* 95-321-1865. — (238) BERTHELOT. *An. Ch. Ph.* (4)-19-362-1870. — (239) LUZI. *Ber. Chem. Gesell.* 24-4085-1891; *BOWMAN.* 20-890-1887. — (240) MARCHAND. *J. prakt. Chem.* 35-228-1845. — (241) SCHAFAULT. *J. prakt. Chem.* 21-153-1840. — (242) MÈNE. *C. R.* 64-

l'épaisseur des filons sont très variables. La profondeur des mines est parfois assez grande. A Ceylan, par exemple, certains puits atteignent plus de 500 mètres. En Europe, ce sont les mines de Bavière et de Bohême qui fournissent la plus grande partie du graphite. On exploite aussi quelques gisements en Italie.

En 1898, la production pour la Bohême atteignait 93 610 quintaux, d'une valeur de 595 585 florins. La même année, l'Autriche-Hongrie exportait 159 055 quintaux, dont les 6/7 en Allemagne. L'Italie exporte aussi une certaine quantité de graphite.

A Ceylan, l'exploitation produisait, en 1898, 478 518 unités cwts. [l'unité cwt. (hundred weights) est telle que 1 unité 9684 vaut 100 kg.], dont l'exportation a été ainsi répartie : 189 000 cwts pour les États-Unis d'Amérique, 169 000 pour le Royaume-Uni et 118 500 pour l'Europe. La valeur des graphites exploités en 1898 a atteint 11 479 682 francs.

Composition. — Les graphites naturels sont généralement très impurs. Ils sont mélangés de quantités parfois considérables de matières minérales. La proportion de cendres que laisse, après combustion, un graphite naturel est quelquefois supérieure à 50 et même à 60 pour 100. La nature de ces matières minérales est aussi très variable. Elle est en relation avec le milieu même où le graphite a pris naissance. Les analyses des graphites naturels, qui ont été faites par de nombreux auteurs, montrent les résultats les plus divergents non seulement pour les graphites d'origines très différentes, mais encore pour les échantillons provenant d'une même mine. Mène⁽²¹²⁾ a donné les analyses d'un très grand nombre de graphites et de leurs cendres. Nous réunirons dans la bibliographie les indications concernant la plupart des analyses publiées^(212 à 261), et nous grouperons en un tableau quelques-unes d'entre elles à titre d'exemple (page 224).

On peut cependant rencontrer des cristaux de graphite d'une grande pureté, et ne donnant que très peu de cendres. En outre, des purifications, sur lesquelles nous reviendrons plus loin, permettent d'éliminer la presque totalité des impuretés. Dans ces graphites purs, certains auteurs ont constaté la présence de l'hydrogène; d'autres, au contraire, n'ont pu trouver trace de cet élément. Cette question de la présence de l'hydrogène dans le graphite est assez difficile à résoudre, le dosage de l'hydrogène se faisant par combustion du graphite dans l'oxygène, il est utile de tenir compte de l'eau hygroscopique que peut retenir, même à une haute température, une substance à texture lamellaire comme le graphite. Guyton de Morveau⁽²³⁴⁾, H. Davy⁽²³⁵⁾, Gay-Lussac et Thenard, ont reconnu que le graphite renfermait une petite quantité d'hydrogène, alors que Th. de Saussure⁽²³²⁾, Allen et Pepys, et plus tard Dunas et Stass, obtenaient des résultats opposés. Depuis ces auteurs,

1091-1867. — ⁽²⁴⁵⁾ SCHÖFFEL, Jahresb. 912-1866. — ⁽²⁴⁴⁾ NORDSTRÖM, Jahresb. 1150-1871. — ⁽²⁴³⁾ REGNAULT et CLOEZ, An. Ch. Ph. (4)-7-450-1866. — ⁽²⁴⁰⁾ WOLDRICH, Jahresb. 1150-1871. — ^(246 a) CASSELMANN, An. Chem. Pharm. Lieb. 115-546-1860. — ⁽²⁴⁷⁾ RINGLE, Jahresb. 1150-

Analyses de quelques graphites naturels.

PROVENANCES	AUTEURS DES ANALYSES	MATIÈRES VOLATILES	CARBONE	CENDRES	COMPOSITION DES CENDRES				
					Si O ²	Al ² O ³	Fe ² O ³	Ca O et Mg O	PERRES et ALCALINS
Graphite de Cumberland.	Même (217).	1,10	91,55	7,55	0,525	0,288	0,120	0,060	0,012
— de Passau.	—	7,50	81,08	11,62	0,557	0,556	0,068	0,017	0,022
— de Mugrau	—	4,10	91,05	4,85	0,618	0,285	0,080	0,007	0,010
— de Ceylan.	—	5,10	79,40	15,50	»	»	»	»	»
— de l'Australie du Sud.	—	2,15	25,75	72,10	»	»	»	»	»
— du Canada.	—	1,82	78,48	19,70	0,650	0,251	0,062	0,005	0,012
— de Madagascar.	—	5,18	70,69	24,15	0,596	0,596	0,008	0,012	0,006
— de Piné (Hautes-Alpes).	—	5,20	59,67	57,15	0,687	0,687	0,081	0,015	0,009
— de Vauzmesay (Rhône).	—	0,15	94,50	5,57	»	»	»	»	»
— de l'Oural.	—	0,72	94,05	5,25	0,642	0,247	0,100	0,008	0,005
— de Bagouthalbergen (Sibérie).	Hepworth-Colling (257).	»	58,16	»	20,22	14,20	4,72	2,25	»
— — — — —	—	»	40,51	»	58,00	15,21	5,15	2,07	»
— — — — —	—	»	59,09	»	58,75	14,04	4,40	1,10	»
— — — — —	—	»	58,69	»	59,57	15,91	4,40	5,01	»
— de Stepanowki Grube (Sibérie).	S. Kern (219).	5,50	56,06	»	57,72	»	4,02	1,50	17,80
— — — — —	—	4,15	55,20	»	45,20	S. 0,04	5,05	1,00	15,41

la présence de l'hydrogène dans le graphite a encore été admise par Cloëz et Regnault ⁽²⁴⁵⁾. Luzzi ⁽²⁵⁰⁾, dans une série d'analyses faites en vue de rechercher les différences qui pouvaient exister entre la composition chimique des graphites et des graphitites, a obtenu les résultats suivants :

PROVENANCES DU GRAPHITE	CARBONE	HYDROGÈNE
Graphite de Ticonderoga	99,87	0,11
— —	99,89	0,08
— — en cristal	99,86	0,12
— Ceylan en fines écailles	99,82	0,17
— —	99,75	0,20
— — en grosses lamelles	99,95	traces.
— Passau	99,95	0,05
— —	99,99	traces faibles.
— —	99,70	0,18
— Sibérie	99,89	0,10

Les quantités d'hydrogène, trouvées par Luzzi dans les graphites, sont donc toujours très faibles. Elles peuvent même devenir sensiblement nulles. Le fait qu'un même échantillon donne à l'analyse des résultats différents, pouvant varier, dans le cas du graphite de Passau entre des traces et 0,18 d'hydrogène, semble bien indiquer que cet hydrogène ne fait pas partie constituante du graphite, mais que ce gaz s'y trouve à l'état d'eau, retenue, même à haute température, par le graphite. La teneur en eau pouvant varier avec la texture même de l'échantillon de graphite, avec son degré de ténuité, nous reviendrons plus loin, à propos de l'étude des graphites artificiels sur les expériences faites par Moissan sur la présence de l'hydrogène dans ces graphites.

Classification. — La réaction que Luzzi a étudiée pour un certain nombre de graphites naturels lui a permis de les classer en deux groupes : les graphites et les graphitites. Nous donnerons la liste des graphites naturels qu'il a examinés à ce point de vue :

1° *Graphites proprement dits, ou graphites foisonnants :*

- Graphite de Ticonderoga (États-Unis).
- de Pfaffenreuth.
- de Ceylan.
- de Bamle (Norvège).
- de Buckingham (Québec, Canada).
- de Marbach (Basse-Autriche).
- d'Argenteuil (Canada).
- de Massachusetts.
- de Salit-Amity (New-York).
- de Skutterud (Norvège).

1871. — ⁽²⁴⁶⁾ HAUER et JOHN. Jahresh. 1193-1875. — ⁽²⁴⁶⁾ KERN. Jahresh. 1193-1875; Chem. N. 32-229-1875. — ^(249 a) BOUSSINGAULT. An. Ch. Ph. (5)-27-589-1885. — ⁽²⁵⁰⁾ BELLOUOUBECK. Chem. Centr. Bl. 793-1880. — ⁽²⁵¹⁾ SCHNEIDER. Lipp. Jahresh. 2056-1885. — ⁽²⁵²⁾ PRIWOZNIK. Jahresh. 204-1886. — ⁽²⁵³⁾ H. B. VON FOULLON. Jahresh. 2224-1886. — ⁽²⁵⁴⁾ R. W.

2° *Graphilites ou graphites non foisonnants.*

- Graphite de Passau.
- de Sibérie (Yeinissci) à 600 verstes de Turuchansk.
- de Colfa-County (Nouveau-Mexique).
- de Burkhardt's walde (Saxe).
- d'Idar.
- de Montagne-des-Pins.
- d'Altstadt en Moravie.
- de Storgard (Finlande).
- d'Irkoutsk (Sibérie).
- de Karsok, Omenask Fjord (Groenland).
- de Wake-County (Caroline du Nord).
- de Takaschimiza (Japon).
- de Levigliani (Apennins).
- de Diedelkopf (Tyrol).

Il faut ajouter, à la première liste, un graphite naturel très foisonnant, extrait d'une pegmatite d'Amérique par Moissan ^(261 a).

Purification des graphites naturels. — Les résultats analytiques, que nous avons donnés plus haut, démontrent que la purification des graphites naturels consiste dans l'élimination des proportions considérables de matières minérales, souvent riches en silice et peu attaquables par les réactifs. Le traitement par l'acide azotique, préconisé par Döbereiner ⁽²⁶²⁾ avait déjà été reconnu insuffisant par Gay-Lussac ^(262 a); Schafhautl ⁽²⁶³⁾ a conseillé l'emploi de l'acide phosphorique pour éliminer la silice. Dans leurs recherches sur la détermination du poids atomique du carbone, Dumas et Stas ⁽²⁶⁴⁾ ont utilisé le procédé de purification suivant : le graphite est chauffé au rouge avec de la potasse, puis délayé dans l'eau et lavé. On le reprend après lavage, par l'acide chlorhydrique, puis par l'eau régale à l'ébullition. Après un nouveau lavage et une dessiccation, le graphite est traité par un courant de chlore au rouge blanc, pendant 18 heures, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlorure de fer ni de chlorure de silicium. En le chauffant au rouge en présence de l'air, ce graphite ne laisse plus qu'une trace de silice après sa combustion.

Brodie ⁽²⁶⁵⁾ avait indiqué, pour la purification du graphite, l'emploi d'un mélange d'acide sulfurique et de chlorate de potassium, mais il reconnut que le graphite était oxydé dans cette réaction, et ce fut le point de départ de ses recherches sur l'oxyde graphitique. Il donna ensuite un procédé se rapprochant de celui de Dumas. Le graphite, après avoir été soumis à l'action des acides minéraux, était fondu avec de la potasse au creuset d'argent. Il obtint ainsi un graphite titrant 99,96 pour 100 de

EMERSON et MAC. *Ivor. Chem. N.* 55-125-1887. — ⁽²⁶⁵⁾ HEPWORTH COLLING. *Chem. N.* 57-56-1888. — ⁽²⁶⁶⁾ RAMMELSBERG. *Jahresb.* 239-1875. — ⁽²⁶⁷⁾ VANUXEM. *Berzelius Jahresb.* 6-217-1825. — ⁽²⁶⁸⁾ SESTINI. *Gazzett. ch. ital.* 25-216-1895. — ⁽²⁶⁹⁾ KARSTEN. *Berzelius Jahresb.* 7-205-1825. — ⁽²⁷⁰⁾ PRINSEP. *The Edinb. Phil. J.* 13-546. — ⁽²⁷¹⁾ MOISSAN. *An. Ch. Ph.* (7)-8-289-506 et 466-1896. — ^(261 a) MOISSAN. *C. R.* 121-558-1895. — ⁽²⁶²⁾ DÖBEREINER. *J. Chem. Ph. Schweig.* 16-97-1816. — ^(262 a) GAY-LUSSAC. *An. Ch. Ph.* (2)-4-69-1817. — ⁽²⁶³⁾ SCHAHAULT. *J. prakt. Chem.* 19-159-1840. — ⁽²⁶⁴⁾ DUMAS et STAS. *An. Ch. Ph.* (5)-1-26-1841. — ⁽²⁶⁵⁾ BRODIE. *An. Ch. Ph.* (5)-45-351-1855; 59-466-1860; *An. Chem. Pharm. Lieb.* 113-

carbone. Fedorow (^{265 a}) reconnut que, pour certains graphites, ce procédé était encore insuffisant.

La fusion avec les carbonates alcalins, suivie de traitements aux acides, a été indiquée par Löwe (²⁶⁶), puis par Gottschalk (²⁶⁷). Winkler (²⁶⁸) traite le graphite par le carbonate de sodium, additionné de soufre. Il chauffe au rouge jusqu'à ce que la flamme bleue du soufre disparaisse. La masse est reprise d'abord par l'eau, puis, après lavage, par l'acide chlorhydrique. On lave avec une solution de chlorure d'ammonium, puis finalement la silice est séparée par la lessive de soude à chaud. Après un nouvel épuisement par l'eau, on calcine le graphite dans un creuset couvert. Stügl (²⁶⁹) prend un graphite naturel aussi pur que possible, et traite par les alcalis en fusion. La masse est reprise par l'eau. Après lavage, il traite par l'eau régale, puis par l'acide fluorhydrique. Moissan (⁹⁰) a également utilisé, pour la purification des graphites naturels, la fusion avec les hydrates alcalins et l'action des acides minéraux. Il termine par des traitements alternés à l'acide fluorhydrique et à l'acide sulfurique.

GRAPHITES ARTIFICIELS

Historique. — Le premier graphite artificiel connu est le graphite de la fonte grise. Scheele l'identifia avec le graphite naturel, ainsi que nous l'avons déjà mentionné. Döbereiner (²⁷⁰) obtint du graphite, en chauffant au rouge blanc deux parties de fer, une partie de bioxyde de manganèse et une partie de noir de fumée. Fizeau et Foucault, en 1844, indiquèrent les premiers sa formation dans l'arc électrique (^{270 a}). En 1849, Despretz (²⁷¹) reprit l'étude de la formation de graphite par l'action de l'arc sur les extrémités des électrodes en charbon entre lesquelles il le faisait jaillir. Peu après, un certain nombre d'auteurs constataient la production de graphite dans les hauts fourneaux (²⁷²⁻²⁷³), les fours à puddler (²⁷⁴), et dans quelques opérations industrielles, notamment dans la fabrication de la soude (²⁷⁵). La formation du graphite dans la concentration des lessives alcalines fut attribuée, par quelques auteurs (^{276 a}), à la décomposition de composés cyanés. Selon Thalheim (^{276 b}), ce graphite provient uniquement de l'attaque des récipients en fonte plus ou moins carburée où s'effectue l'évaporation des lessives alcalines.

II. Sainte-Claire-Deville (²⁷⁶) donnait, en 1857, un procédé de préparation du graphite, consistant à faire réagir le chorure de carbone sur la fonte en fusion. Le fer était attaqué et éliminé à l'état de chlorure

6-1860. — (^{265 a}) FEDOROW. Jahresb. 1033-1869. — (²⁶⁶) LÖWE. J. prakt. Chem. 66-186-1855. — (²⁶⁷) GOTTSCHALK. J. prakt. Chem. 95-326-1865. — (²⁶⁸) WINKLER. J. prakt. Chem. 98-343-1866. — (²⁶⁹) STÜGL. Ber. Chem. Gesell. 391-1875. — (²⁷⁰) DÖBEREINER. J. Chem. Ph. Schweig. 16-97-1816. — (^{270 a}) FIZEAU et FOUCAULT. Ann. Ch. Ph. (5)-11-384-1844. — (²⁷¹) DESPRETZ. C. R. 29-709-1849. — (²⁷²) SANDBERGER. Jahresb. 751-1851. — (²⁷³) LEONHARDT. Jahresb. 629-1856. — (²⁷⁴) SCHAFHAULT. Jahresb. 208-1859; J. prakt. Chem. 76-257-1859. — (²⁷⁵) PAULI. Ph. Mag. (4)-21-541-1861; Jahresb. 106-1861. — (²⁷⁶) H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE. An. Ch. Ph. (5)-49-72-1857. — (^{276 a}) WAGNER. Jahresb. 1110 et 1266-1870. — (^{276 b}) THALHEIM. Jahresb.

volatil, le carbone libéré, se dissolvant dans la fonte, se déposait ensuite au fur et à mesure de la destruction de cette dernière, à l'état de graphite.

Un autre mode de formation du graphite était signalé, en 1869, par Berthelot ⁽²⁷⁷⁾ dans l'attaque du bore dit cristallisé par le chlore au rouge. La transformation du carbone en graphite sous l'action de l'arc électrique fut de nouveau étudiée par Bettendorf ⁽²⁷⁸⁾, en 1870, puis par Skey ^(278 a) en 1871. Enfin, en 1871, Grüner ⁽²⁷⁹⁾ obtenait du graphite dans la réduction de minerais de fer par l'oxyde de carbone, et Jungek ⁽²⁸⁰⁾ en isolait du nickel réduit.

En 1895, Moissan ⁽⁹⁰⁾ a repris l'étude des divers modes de formation du graphite et a examiné les propriétés de ces divers graphites qu'il a groupés de la façon suivante :

1° Graphites produits par simple élévation de température. — **DIAMANT.** La transformation du diamant en graphite a été signalée dans l'étude du diamant. Composition de ce graphite : C : 99,88. Cendres : 0,016.

CARBONE SUBLIMÉ. — Le carbone sublimé qui se dépose sur l'électrode positive d'un arc électrique provenant d'un courant continu est du graphite. Ce graphite contient : C : 99,90. H : 0,031. Cendres : 0,017.

CARBONE DES EXTRÉMITÉS D'ÉLECTRODES. — Graphite compact très pur sans trace de cristallisation visible au microscope.

GRAPHITE DU CHARBON DE SUCRE. — Le charbon de sucre purifié, chauffé au four électrique, dans un creuset fermé, se transforme en graphite de densité égale à 2,19. Il renferme : 99,87 de carbone, 0,052 d'hydrogène et 0,110 de cendres.

GRAPHITE DU CHARBON DE BOIS. — Chauffé dans les mêmes conditions, le charbon de bois se transforme également en graphite amorphe ayant conservé la forme des fragments primitifs.

On peut faire rentrer, dans ce groupe, le graphite résultant de la transformation du diamant dans le tube de Crookes.

2° Graphite provenant de la solubilité du carbone dans les différents métaux. — Ces graphites peuvent se produire par deux méthodes différentes, soit que l'on déplace le carbone combiné au métal fondu par un autre corps simple, soit que l'on utilise la solubilité du carbone dans le métal liquide à très haute température.

D'une façon générale, pour obtenir les graphites des métaux réfractaires, on prépare d'abord le carbure du métal, puis, dans une nouvelle opération, on sature ce composé de carbone au moyen du four électrique. Le culot métallique obtenu est chauffé au rouge dans un courant de chlore pur et sec. Le résidu, formé par un mélange de carbone amorphe et de graphite, est attaqué par l'acide nitrique fumant, qui détruit la

1280-1880. — ⁽²⁷⁷⁾ BERTHELOT. C. R. **68**-448-1869. — ⁽²⁷⁸⁾ BETTENDORF. Jahrb. 287-1870. — ^(278 a) SKEY. Chem. N. **23**-255-1871. — ⁽²⁷⁹⁾ GRÜNER. C. R. **73**-28-1871. — ⁽²⁸⁰⁾ JUNGEK. Jahrb. 212-1876. — ⁽²⁸¹⁾ LEBEAU. An. Ch. Ph. (7)-**16**-457-1899. — ^(281 a) ERDMANN et KOLH-

première variété de carbone. Le graphite restant est traité par l'acide fluorhydrique à l'ébullition, puis par l'acide sulfurique tiède, et finalement lavé et séché.

Moissan a pu préparer du graphite par dissolution du carbone, au four électrique, dans l'aluminium, l'argent, le manganèse, le nickel, le chrome, le tungstène, le molybdène, l'uranium, le vanadium, le titane, le zirconium, le silicium et les carbures métalliques. Lebeau ⁽²⁸¹⁾ en a obtenu, par dissolution, du carbone dans le carbure de glucinium.

Le bore et le silicium déplacent le carbone de la fonte en fusion. Cette réaction permet d'obtenir une cristallisation abondante de graphite. Le graphite obtenu avec le silicium est brillant et très bien cristallisé (Moissan) ⁽⁹⁰⁾.

3° Graphites provenant de la décomposition de composés carbonés à haute température. — La température seule pouvant produire la transformation du carbone en graphite, il en résulte que si la décomposition d'un composé du carbone est produite à une haute température avec mise en liberté de cet élément, ce dernier doit prendre la forme graphite. Moissan ⁽⁹⁰⁾ a pu observer la formation de graphite dans la décomposition au four électrique d'un grand nombre de carbures métalliques, parmi lesquels il faut citer les carbures alcalino-terreux, les carbures des métaux des terres rares, et les carbures de manganèse et d'aluminium. Erdmann et Köllner ^(281 a) ont obtenu du graphite dans la décomposition de l'acétylène en présence de cuivre réduit, vers 780°.

Préparation du graphite de la fonte de fer. — C'est à la fonte de fer que l'on s'adresse, le plus généralement, pour obtenir du graphite artificiel. On doit, pour isoler le graphite de la fonte de fer, attaquer la fonte par le chlore au rouge. On détruit le carbone amorphe par l'acide azotique fumant et l'on traite finalement par l'acide fluorhydrique. Le graphite, restant après lavage et dessiccation, est pur et ne renferme que peu d'hydrogène et de cendres. Moissan a observé que l'attaque de la fonte par l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique dans le but de peroxyder le fer, fournit un corps qui présente bien l'aspect du graphite, mais qui, après lavage et traitement par les acides fluorhydrique et sulfurique ne titre que 80 à 85 pour 100 de carbone. Il se produit, dans ces conditions, un corps complexe contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène et même de l'azote que la chaleur ne détruit que difficilement.

Pour obtenir un bon rendement en graphite, il est nécessaire de partir d'une fonte saturée de carbone au four électrique. Le graphite isolé est plus brillant et mieux cristallisé.

Reproduction du graphite foisonnant. — Dans le cours de ses recherches sur les graphites, Moissan a constaté que le graphite provenant de la dissolution du carbone dans le platine présentait la pro-

Ann. Z. anorg. Chem. **18**-48-1898. — ⁽²⁸²⁾ MOISSAN. C. R. **116**-608-1895. — ⁽²⁸³⁾ ACHESON.

priété de foisonner abondamment lorsqu'on le soumettait à l'action de la chaleur.

Pour le préparer, on fond, au four électrique, un culot de platine, d'environ 400 gr., placé dans un creuset de charbon. Le courant utilisé était de 450 ampères sous 50 volts. Le platine fond rapidement et commence à distiller après quelques minutes. La vapeur de platine se condense sous forme de globules sur les parties les moins chaudes du four et sur les électrodes. Après six à huit minutes, on arrête l'expérience et on laisse le métal se refroidir lentement. Le culot métallique est traité ensuite par l'eau régale à plusieurs reprises, enfin le résidu est lavé à l'eau bouillante et séché. Le rendement est de 1,45 pour 100 environ (Moissan).

On produit encore du graphite foisonnant lorsque l'on refroidit brusquement de la fonte de fer en fusion dans de l'eau. On obtient, à la surface du culot, du graphite ordinaire, et, à une faible profondeur, une notable quantité de graphite qui, traité par l'acide azotique, se gonfle avec rapidité dès qu'on le chauffe. Ce dernier graphite est brillant et d'une belle couleur noire. Il se présente en cristaux trapus dont les angles sont souvent émoussés et en masses irrégulières dont la forme est arrondie

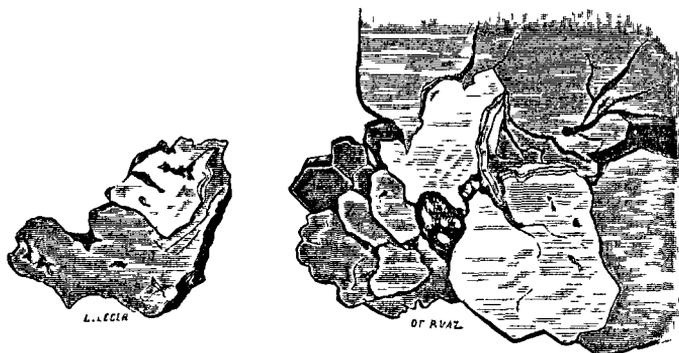


Fig. 17.

(fig. 17). Il rappelle, par son aspect, le graphite rencontré dans la terre bleue du Cap (fig. 16, b).

En outre, tous les graphites des métaux réfractaires, pour lesquels la saturation par le carbone ne se produit qu'à une haute température, sont plus ou moins foisonnants (Moissan)⁽⁹⁰⁾.

Préparation industrielle du graphite. — La préparation industrielle du graphite est basée surtout sur l'action exercée par une haute température sur le carbone amorphe. Mais l'action de la chaleur, s'exerçant dans ce cas en présence d'impuretés en quantités parfois notables, il en résulte que les autres modes de formation peuvent également

Elektr. Z. 6-226-1900; J. Am. Chem. Soc. 23-66-1901; J. Franklin. Inst. 147-475-1901. —

intervenir et surtout le dernier que nous avons mentionné, la décomposition des composés carburés.

Deux procédés surtout sont employés industriellement, le procédé Acheson ^(285 à 285) et le procédé Girard et Street ⁽²⁸⁶⁾.

PROCÉDÉ ACHESON. — Acheson a observé la formation du graphite dans les fours à carborandum. On sait que, dans ces fours, une âme de charbon est placée au milieu du mélange des matières réagissantes et portée à une haute température par le passage d'un courant électrique intense. Après une opération, on constate que l'âme du four est partiellement transformée en graphite et que le siliciure de carbone avoisinant est complètement décomposé; le silicium a disparu et il reste du graphite ayant conservé la forme des cristaux de carborandum. En faisant une série d'expériences en vue d'étudier cette production de graphite, Acheson remarqua que la graphitisation de l'âme du four était d'autant plus complète que le carbone dont elle était constituée était plus impur. Ce rôle des impuretés s'explique par leur action sur le carbone, qui donne lieu à des combinaisons dissociables par une élévation plus grande de la température, avec formation de graphite. Leur décomposition est tout à fait comparable à celle du siliciure de carbone.

Acheson utilise des anthracites renfermant 25 à 50 pour 100 de cendres ou encore les résidus de la préparation du carborandum.

PROCÉDÉ GIRARD ET STREET. — Dans le procédé Girard et Street le carbone à graphiter est presque pur. Après avoir été agglomérée et moulée sous la forme convenable pour son utilisation ultérieure, la pièce à graphiter est placée dans la chambre de chauffe d'un four électrique à courant alternatif. Ce four est formé d'un bloc en matériaux réfractaires soutenus par une enveloppe extérieure métallique. La chambre de chauffe dont les parois sont constituées par des pièces en charbon, porte quatre orifices suivant deux directions perpendiculaires. Par deux de ces ouvertures passent les électrodes et par les deux autres la pièce à graphiter. Cette dernière peut se mouvoir de façon à traverser la chambre de chauffe avec une vitesse qui sera d'autant moins grande que son volume sera lui-même plus considérable. Les pièces à graphiter sont faites de charbon pur additionné de 2 pour 100 environ de matière étrangère (fer, silice, acide borique). Le rôle des impuretés n'est cependant pas négligeable, et cette faible proportion est suffisante pour abaisser la température de transformation dans d'assez grandes limites. Le graphite que l'on obtient ainsi est à grain très fin et peut se travailler aisément. On peut le tourner, le tarauder, l'ajuster aussi facilement que du bois.

Propriétés physiques. — **FORME.** — Le graphite est un corps d'un gris noir réfléchissant parfois la lumière avec une grande intensité. Il cristallise dans le système monoclinique ⁽²⁸⁷⁻²⁸⁸⁾. L'angle *m* est de

⁽²⁸⁵⁾ OTTO et MÜHLAUSER. Chem. Zeit. 26-556-1902. — ⁽²⁸⁶⁾ FITZGERALD. J. Chem. Soc. Ind. 20-443-1901; J. Franklin. Inst. 154-521-1902; J. Am. Chem. Soc. 25-66 et 110-1903. — ⁽²⁸⁷⁾ STREET. B. S. Electricien, mai 1895. — ⁽²⁸⁸⁾ NORDENSENOLD. An. Ph. Chem. Pogg. 96-

124° 33', par conséquent très voisin de 120° et comme les cristaux présentent le plus souvent les faces *m*, *p* et *g'*, il fut regardé longtemps comme hexagonal [Kenngoff⁽²⁸⁹⁾, Haidinger⁽²⁹⁰⁾]. Le graphite se clive facilement suivant *p*.

Le graphite est très tendre, flexible et laisse une trace grise lorsqu'on le frotte sur le papier. Le graphite est perméable aux gaz (Graham)^(290 a).

DENSITÉ. — La densité du graphite est généralement voisine de 2,2, mais elle peut varier suivant les échantillons. Nous avons réuni en un tableau les résultats d'un assez grand nombre de déterminations. (Voir aussi Mène⁽²⁴²⁾).

PROVENANCES	DENSITÉS	AUTEURS DES DÉTERMINATIONS
Graphite de Ticonderoga	2,229	Kenngoff ⁽²⁸⁹⁾ .
— de Ceylan	2,25	Brodie ⁽²⁹¹⁾ .
— —	2,26	—
— purifié	1,802	Löwe ⁽²⁹²⁾ .
— —	1,844	—
— pur : Ceylan	2,257	Rammelsberg ⁽²⁹³⁾ .
— —	2,246	—
— Borrowdale	2,286	—
— de l'Iennessé inférieur	2,275	—
— d'Uperniwick	2,298	—
— d'Arendale	2,521	—
— de Ticonderoga	2,17	—
— de haut fourneau	2,30	—
— du charbon de sucre	2,19	Moissan ⁽⁹⁰⁾ .
— de l'aluminium	2,11	—
— de la fonte grise	2,17	—
— de la fonte fortement chauffée	2,18	—
— de la fonte refroidie dans l'eau	2,16	—
— du ferrosilicium	2,20	—
— foisonnant du platine	2,06	—
— — —	2,18	—
— obtenu sous pression	2,35	—

D'après Spring, le graphite s'agglomère sous une forte pression⁽²⁹⁴⁾. Lorsque du graphite est préparé sous pression, sa densité peut s'élever à 2,55 (Moissan)^(294 a).

VOLATILISATION. — Moissan a démontré⁽⁹⁰⁾ qu'à la température du four électrique le graphite se volatilise sans fondre :

1° En chauffant dans le four électrique au moyen d'un arc de 1200 ampères sous 80 volts un petit creuset de charbon bien pur dans lequel un couvercle massif entraînait profondément à frottement doux.

110-1853. — (288) WALTER. Jahresb. Geol. Gesell. **41**-359-1890; Chem. Centr. Bl. 20-1890. — (289) KENNGOFF. Sitz. Akad. Wien. **13**-69-1854. — (290) HAIDINGER. Handb. bestim. Miner. Wien. 513-1845. — (290 a) GRAHAM. An. Ch. Ph. (4)-**1**-110 et **2**-154-1864. — (291) BRODIE. Jahresb. 69-1859. — (292) LÖWE. Jahresb. 266-1855. — (293) RAMMELBERG. Ber. Chem. Gesell. **6**-188-1875. — (294) SPRING. An. Ch. Ph. (5)-**22**-190-1881. — (294 a) MOISSAN. C. R. **123**-206-1896.

Après une chauffe de dix minutes, suffisante pour volatiliser plusieurs centaines de grammes de chaux, le creuset était entièrement transformé en graphite, mais le couvercle n'adhérait aucunement au creuset ;

2° Du charbon de sucre ou du charbon de bois pulvérent, chauffé dans le creuset, dans les mêmes conditions, n'a présenté aucune trace de soudure entre les différents fragments ;

3° Dans le four électrique, l'électrode positive creuse a été terminée par un petit cylindre de charbon, s'ajustant à frottement doux dans la cavité, puis on a fait agir, pendant dix minutes, un courant de 2200 ampères sous 70 volts. Après l'expérience, le cylindre, qui s'est trouvé dans la partie la plus chaude de l'arc, est déformé mais ne s'est pas soudé à l'électrode.

Le graphite, suffisamment chauffé, passe donc de l'état solide à l'état gazeux, sans prendre l'état liquide.

La fusion du graphite, observée par divers auteurs, n'était qu'apparente et due à la présence d'impuretés fusibles. Il en est de même de la prétendue volatilisation à des températures relativement peu élevées (²⁹⁵ à ³⁰⁰).

Vapeur de graphite. — En chauffant le graphite dans le four électrique, il passe à l'état de gaz. Moissan a pu condenser la vapeur de carbone par trois procédés différents :

1° Par distillation : la vapeur de carbone, condensée dans un tube de charbon dont la paroi extérieure était chauffée par un arc électrique puissant (1000 ampères, 70 volts), a donné un dépôt noir entièrement formé de graphite ;

2° Par condensation sur un corps froid : en plaçant un tube de cuivre traversé par un courant d'eau froide dans le four électrique en pleine marche, on recueille, à la surface du tube, un dépôt noir qui a été traité, à froid, par l'acide chlorhydrique très étendu pour le débarrasser de la chaux vive. Ce dépôt contient de petites sphères de silice et d'autres impuretés, mais il renferme surtout du carbone dont les parties lourdes ou légères sont formées de petits cristaux microscopiques qui présentent tous les caractères du graphite ;

3° Par condensation sur une paroi chaude : lorsque l'on fait jaillir l'arc électrique dans un four en chaux vive, pour éviter la présence de l'acide carbonique qui transforme la vapeur de carbone en oxyde, on obtient, surtout au pôle positif, avec du courant continu, des champignons de carbone qui proviennent de la vaporisation de ce métalloïde dans l'arc lui-même. Ce carbone, dont la surface est plus ou moins arrondie, examiné au microscope, ne présente lui aussi aucune apparence de fusion. Sa densité est de 2,10. A l'analyse, il donne 99,9 de carbone. C'est du carbone pur produit par distillation, il possède tous les caractères du graphite ;

(²⁹⁵) VANUXEM, J. Chem. Ph. Schweig. 43-253-1825. — (²⁹⁶) WEST, An. Phil. Lond. 21-514. — (²⁹⁷) GRISCOM, An. Phil. Lond. 22-73. — (²⁹⁸) HARE, Am. J. Sc. 10-110-1826. — (²⁹⁹) ELSNER, Z. prakt. Chem. 99-257-1866. — (³⁰⁰) REGNAULT, An. Ch. Ph. (4)-7-450-1866. — (³⁰¹) FIZEAU.

4° En poussant une lampe à incandescence à filament de charbon pur, nous avons obtenu, après 900 heures d'éclairage, une ampoule recouverte à l'intérieur d'un voile noir assez épais. Ce dépôt était un mélange de différentes variétés de carbone très riche en graphite.

En résumé, lorsque le carbone gazeux reprend l'état solide, il fournit toujours du graphite.

DILATATION. — Le coefficient de dilatation linéaire du graphite est, selon Fizeau ⁽³⁰¹⁾, 0,00000786. La variation, pour un degré de température exprimée en cent millionnièmes, est 1,01. L'allongement de l'unité de longueur entre 0 et 100° est 0,000796.

CHALEUR SPÉCIFIQUE. — La chaleur spécifique du graphite est plus grande que celle du diamant. Regnault ⁽³⁰²⁾ a trouvé 0,197 à 0,2019 pour le graphite naturel, et 0,197 pour le graphite des hauts fourneaux. Kopp ⁽³⁰³⁾ trouva des nombres plus faibles : 0,174 pour le graphite de Ceylan, et 0,166 pour le graphite des hauts fourneaux. Les résultats de Bettendorf et Wülner ⁽³⁰⁴⁾ se rapprochent de ceux de Regnault : 0,1955 pour le graphite de Ceylan, et 0,1961 pour le graphite des hauts fourneaux. Spring ^(304 a) a trouvé pour le graphite de Ceylan 0,20212 et 0,20471.

Dewar ⁽³⁰⁵⁾ et Weber ⁽³⁰⁶⁾ ont démontré que la chaleur spécifique du graphite croît avec la température. Pour Dewar, la chaleur spécifique croît de 0,5 à 1 entre 19° et 1040°.

Weber a donné les nombres suivants :

— 50°,5	0,1138	201°,6	0,2966
— 10°,7	0,1457	249°,5	0,3250
+ 10°,8	0,1604	641°,9	0,4454
+ 61°,3	0,1990	822°,0	0,4559
138°,3	0,2542	977°,0	0,4670

La valeur de la chaleur spécifique du graphite, comme celle du diamant, tend, au fur et à mesure que la température s'élève, vers une limite qui se confond avec celle de cette dernière.

Selon Violle ⁽³¹⁰⁾, la chaleur spécifique du graphite, au-dessus de 1000°, croît linéairement avec la température, suivant la formule : $C_p^t = 0,355 + 0,00006 t$. La chaleur, cédée par un gramme de graphite solide depuis sa température de volatilisation jusqu'à 0°, est de 2050 calories. Violle a déduit de ces données la température d'ébullition du graphite qui serait 3600°.

CONDUCTIBILITÉ. — Le graphite conduit mieux la chaleur que le diamant. Il conduit l'électricité ⁽³¹²⁻³¹³⁾. Le mélange de graphite et de paraffine serait isolant selon Birdwell ⁽³¹⁴⁾ et Skey ⁽³¹⁵⁾.

C. R. 68-1125-1869. — ⁽³⁰²⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-1-202-1841; (4)-7-450-1865. — ⁽³⁰³⁾ KOPP. Jahresb. 23-1866. — ⁽³⁰⁴⁾ BETTENDORF et WÜLNER. An. Ph. Chem. Pogg. 133-295-1868. — ^(304 a) SPRING. An. Ch. Ph. (5)-7-214-1876. — ⁽³⁰⁵⁾ DEWAR. Ber. Chem. Gesell. 5-814-1872. — ⁽³⁰⁶⁾ WEBER. An. Ch. Ph. (5)-7-144-1876; An. Ph. Chem. Pogg. 154-367-1874. — ⁽³⁰⁷⁾ SPRING. An. Ch. Ph. (5)-7-210-1876. — ⁽³¹⁰⁾ VIOLLE. C. R. 120-868-1895. — ⁽³¹¹⁾ BERN. J. Chem. Soc. 78-259-1900. — ⁽³¹²⁾ BRODIE. Jahresb. 297-1855. — ⁽³¹³⁾ MATTHISEN. An. Ph.

MAGNÉTISME. — Holz a étudié les phénomènes magnétiques fournis par des échantillons de graphite ferrugineux. 3 étaient magnétiques, 4 diamagnétiques et 2 montraient un magnétisme permanent.

Propriétés chimiques. — Le graphite, fortement chauffé au four électrique, se volatilise sans fondre et sans se modifier. C'est la variété de carbone stable à haute température.

Chauffé dans l'hydrogène, il n'éprouve aucun changement. Le fluor attaque le graphite à une température voisine du rouge sombre. Le chlore, le brome et l'iode ne s'y combinent pas.

Le graphite brûle dans l'oxygène plus facilement que le diamant⁽³¹⁷⁻³¹⁸⁾. Stolba⁽³¹⁹⁾ a constaté que cette combustion était facilitée par la présence d'argent réduit. Moissan⁽⁹⁰⁾ a montré que les différents graphites, comme les diamants, se combinaient à l'oxygène à des températures variables. Les températures d'inflammation varient entre 620 et 690°, ce qui indique l'existence de plusieurs variétés de graphite. De même que pour le diamant, Moissan a démontré que, bien avant sa température d'inflammation, un graphite quelconque s'oxydait lentement sans incandescence en produisant de l'anhydride carbonique.

La plupart des graphites artificiels renferment une petite quantité d'hydrogène. Cette quantité d'hydrogène diminue nettement à mesure que leur pureté augmente. Selon Moissan⁽⁹⁰⁾, cet hydrogène provient soit d'un phénomène physique : condensation du gaz hydrogène dans le graphite; soit d'un phénomène chimique : hydrogénation du carbure de fer ou de certaines variétés de carbone contenues dans le graphite. Pour bien établir que cet hydrogène n'est pas en combinaison dans le graphite, Moissan a préparé du graphite par saturation d'un culot de fer au moyen du carbone, sous l'action d'un arc électrique puissant (2200 ampères sous 60 volts). La fonte, obtenue dans ces conditions, est recouverte de cristaux de graphite. Ce graphite se sépare aisément du culot métallique. La combustion immédiate de 0^{gr},076 de ce graphite dans l'oxygène a donné une quantité d'eau de 1 mgr, quantité qui est sensiblement de l'ordre de grandeur des erreurs d'expériences. Un graphite, qui n'est traité par aucun réactif et qui est chauffé au préalable dans le vide, ne fournit plus d'eau par sa combustion dans l'oxygène.

Le graphite n'est attaqué par l'acide sulfurique bouilli ni à froid ni à 100° (Berthelot)^(310 a). Les acides chlorhydrique et fluorhydrique sont également sans action. L'acide azotique, même concentré, n'attaque pas le graphite; nous avons vu, cependant, que certains graphites, ayant été soumis à l'action de cet acide, avaient acquis la propriété de foisonner sous l'action de la chaleur. Ce foisonnement a lieu généralement entre 165 et 175° (Moissan). Au moment du foisonnement, il se dégage une

Chem. Pogg. 103-428-1858. — ⁽³¹⁴⁾ BIRDWELL. Jahresb. 151-1882; Ph. Mag. (5)-13-347-1882; Chem. N. 45-155-1882. — ⁽³¹⁵⁾ SKEY. Chem. N. 23-255-1871. — ⁽³¹⁶⁾ HOLZ. An. Ph. Chem. Pogg. 151-69-1874. — ⁽³¹⁷⁾ G. ROSE. Jahresb. 216-1872. — ⁽³¹⁸⁾ BLINDOW. Ber. Chem. Gesell. 9-19-1876. — ⁽³¹⁹⁾ STOLBA. Chem. Centr. Bl. 501-1888; 297-1889. — ^(310 a) BER-

petite quantité d'anhydride carbonique. Pour cette raison, Moissan^(522 a) attribue le foisonnement au dégagement de gaz provenant de l'attaque de traces de carbone amorphe interposées entre les lamelles de graphite.

L'oxydation du graphite peut être obtenue par divers réactifs. Le mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique le transforme quantitativement en anhydride carbonique, plus facilement que le diamant⁽⁵²⁰⁻⁵²¹⁾. L'attaque se produit à des températures différentes pour les diverses variétés de graphite (Moissan)⁽⁹⁰⁾. Le graphite peut encore être oxydé par l'acide iodique (Ditte)⁽⁵²²⁾.

Selon Schultze⁽⁵²³⁾, il est attaqué par la solution alcaline de permanganate de potassium avec production d'acide oxalique. L'azotate de potassium en fusion oxyde le graphite; d'après Rammelsberg^(525 a), certains graphites résisteraient à ce réactif.

Un autre mode d'oxydation est fourni par l'action d'un mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique. Il se produit alors un composé ternaire d'oxygène, d'hydrogène et de carbone, auquel Brodie⁽⁵²⁶⁾ a donné le nom d'acide graphitique. Le graphite, qui n'est pas attaqué par l'acide azotique⁽⁵²⁴⁾ et par l'acide sulfurique⁽⁵²⁵⁾ d'une façon sensible, est au contraire assez rapidement transformé en acide graphitique en présence de ces acides additionnés de chlorate de potassium. L'acide nitrique donne les meilleurs résultats et réagit d'autant plus vite qu'il est plus concentré et que le chlorate de potassium est bien sec [Gottschalk⁽⁵²⁷⁾, Moissan⁽⁹⁰⁾].

Berthelot⁽⁵²³⁾ a étudié l'action du mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique sur diverses espèces de graphite, et a observé que les dérivés produits variaient avec la nature des graphites employés. Hubener⁽⁵²⁰⁾, puis Luzzi⁽⁵³⁰⁾ ont constaté que de l'acide mellique prend naissance dans cette réaction à côté de l'oxyde graphitique.

Moissan⁽⁹⁰⁾ a poursuivi la transformation de nombreuses variétés de graphite en oxyde graphitique. Comme dans les autres modes d'oxydation du graphite, il a reconnu que la vitesse de la réaction variait d'une espèce de graphite à l'autre. Le terme final de l'attaque étant toujours un oxyde graphitique de couleur jaune pâle. En rapprochant de ces divers modes d'attaque du graphite, leurs conditions de formation, on voit que le graphite est d'autant plus stable, en présence d'acide nitrique et de chlorate de potassium, qu'il a été produit à une température plus élevée. C'est là un fait général et l'on peut dire que le graphite est d'autant plus pur et d'autant plus stable qu'il a été formé à plus haute température.

THELOT, An. Ch. Ph. (7)-14-206-1898. — (520) R.-E. ROGERS et W.-M. ROGERS, Am. J. Sc. (2)-5-352. — (521) WIDMER, Chem. Centr. Bl. 977-1890. — (522) DITTE, B. Soc. Ch. (5)-13-521. — (522 a) MOISSAN, C. R. 120-17-1895. — (523) SCHULTZE, Ber. Chem. Gesell. 802-1871. — (523 a) RAMMELSBURG, Jahresb. 259-1873. — (524) SCHAFHAULT, J. prakt. Chem. 21-155-1840; 76-500-1859. — (525) MARCHAND, J. prakt. Chem. 35-320-1845. — (526) BRODIE, An. Ch. Ph. (5)-45-351-1855; An. Chem. Pharm. Lieb. 97-128-1856 et 113-6-1860. — (527) GOTTSCHALK, J. prakt. Chem. 85-521-1862. — (528) BERTHELOT, An. Ch. Ph. (4)-19-309-1870. — (529) HUBENER, Chem. Centr. Bl. 822-1890. — (530) LUZZI, Chem. Centr. Bl. 290-1892. — (530 a) STRUVERS, J. Amer. Soc. 9-445-1905.

Le graphite se différencie donc essentiellement du diamant par cette oxydation avec transformation en un composé ternaire; nous verrons que cette propriété l'éloigne aussi nettement du carbone amorphe.

Usages. — L'usage le plus ancien et le plus important du graphite est son application à la fabrication des crayons. La facilité avec laquelle sa poussière adhère sur la surface des objets et sa conductibilité pour l'électricité, l'ont fait employer pour recouvrir la surface des moules en galvanoplastie. En raison de ses propriétés physiques, il est utilisé comme lubrifiant. On l'emploie dans la métallurgie seul ou mélangé d'argile pour confectionner des creusets ou des briques réfractaires. Enfin, le graphite artificiel est surtout utilisé à la fabrication des électrodes, des creusets et des tubes employés en électro-métallurgie.

Statistique. — Le commerce français du graphite représente à l'importation un total de 27 000 quintaux d'une valeur de 675 000 francs environ. Les $\frac{2}{5}$ viennent d'Italie, le reste d'Allemagne et d'Angleterre. L'exportation comprend 3127 quintaux d'une valeur de 78 171 francs exportés pour $\frac{1}{3}$ en Belgique, $\frac{1}{4}$ en Suisse et le reste en Allemagne et en Angleterre.

Aux États-Unis, l'exportation du graphite en 1902 a été de 2 358 000 pounds, dont 1 475 000 pounds sous forme d'électrodes (Struthers) ^(330 a). Pour le graphite naturel, l'exportation, en 1902, atteignait 1209 pounds de graphite amorphe et 4 171 842 pounds de graphite cristallisé.

CARBONES AMORPHES

On doit comprendre, sous le nom de carbone amorphe, toute substance autre que le diamant ou le graphite qui, comme ces deux corps, peut fournir, en brûlant dans l'oxygène, 44 grammes d'anhydride carbonique pour 12 grammes de matière brûlée.

En réalité, on désigne le plus souvent sous le nom de carbone amorphe, des substances qui tendent vers cette pureté, et qui renferment toujours de petites quantités d'hydrogène ou d'autres corps provenant des composés qui leur ont donné naissance.

Les modes de formation des carbones amorphes tant dans la nature que dans les laboratoires, sont très nombreux, mais les divers carbones qui en résultent peuvent toujours être compris dans l'un des deux groupes suivants :

1° Les *carbones de réaction* résultant de la décomposition d'un corps carboné à l'aide d'un réactif quelconque ;

2° Les *carbones de pyrogénéation* provenant de la destruction de composés carbonés sous l'action de la chaleur.

Nous étudierons successivement les diverses variétés de carbone se rattachant à chacun de ces groupes.

^(330 b) RENEUDET et ANDRÉ. An. Ch. Ph. (6)-25-364-1892. — ⁽³³¹⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-

CARBONES AMORPHES DE RÉACTION

Les carbones amorphes, préparés par l'action de divers réactifs sur les composés du carbone, peuvent résulter d'une réaction lente ou d'une réaction vive. Ces différences dans le procédé suivi pour la préparation du carbone amorphe permettent de classer, en deux catégories, les diverses variétés que nous avons à étudier dans ce groupe. Cette classification sera justifiée par les variations que nous observerons dans les propriétés des différents échantillons.

I. Carbones amorphes produits par réaction lente et à basse température. — Les carbones amorphes, produits par réaction lente, sont ceux qui ont été les moins étudiés jusqu'ici. Avant les recherches de Moissan⁽⁹⁰⁾, quelques modes de formation seulement avaient été signalés, sans que l'étude des produits obtenus ait été poursuivie.

1° Action de l'acide sulfurique sur les matières organiques. — Un grand nombre de matières organiques, mises en présence d'acide sulfurique concentré, noircissent, se déshydratent et se transforment en un produit de couleur foncée plus ou moins riche en carbone.

Moissan⁽⁹⁰⁾ a étudié le produit résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'amidon. L'amidon est chauffé pendant 48 heures à 200° avec de l'acide sulfurique fumant. La matière noire, ainsi obtenue, est lavée à l'eau froide, à l'alcool, puis à l'éther. C'est, après dessiccation, une poudre noire, qui, sous le microscope, paraît à peu près homogène. Mais ce produit est complexe et plus riche en carbone que les acides humiques que Berthelot et André^(530b) ont préparés par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sucre. L'analyse a fourni les chiffres suivants : carbone : 76,69; hydrogène : 2,29; cendres : 2,64.

En le chauffant à l'air, ce carbone perd une partie de ses produits organiques et devient moins impur. Il renferme : carbone, 88,21; hydrogène, 0,75; cendres, 4,26 et il contient encore une petite quantité de soufre (*).

La décomposition des matières organiques, par l'acide sulfurique, ne fournit donc pas de carbone pur. Les produits noirs, qui prennent naissance dans ces réactions, sont toujours formés, comme dans le cas de l'amidon, de composés provenant d'une destruction partielle des corps organiques et renfermant du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène. Ils sont généralement en partie solubles dans les lessives alcalines, par suite de la présence d'acides humiques.

2° Action du perchlorure de fer sur l'antracène. — L'antracène chauffé à 180° dans un appareil à reflux en présence d'une solution saturée de perchlorure de fer, se décompose, et se transforme en une poudre de couleur marron qui, séchée, devient noire. On traite par l'acide

19-423-1870. — (532) MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-18-545-1899. — (533) DRAGENDORF. Jahresh.

* Nous ne donnons pas l'oxygène dosé par différence, car nous ne pouvons savoir si tout l'hydrogène se trouvait à l'état d'eau dans le composé analysé.

chlorhydrique, on lave à l'eau bouillante et l'on sèche de nouveau. Le produit est alors épuisé complètement par la benzine, par l'alcool et par l'éther. Le résidu est noir, d'aspect velouté. L'analyse fournit les chiffres suivants : carbone, 62,17; hydrogène, 0,91; cendres, 21,29. Ces cendres sont très ferrugineuses. Le fer entre comme constituant dans la molécule et ne s'élimine pas par des traitements répétés aux acides. Cette réaction du perchlorure de fer sur l'antracène ne fournit donc pas de carbone amorphe pur. Il en est de même dans presque toutes les réactions de chimie organique donnant naissance à des produits noirs, charbonneux, ayant l'aspect du carbone. Ces corps renferment du carbone, de l'oxygène, de l'hydrogène, parfois même de l'azote, et en outre ils retiennent à l'état de combinaison une proportion notable des substances minérales en présence desquelles ils ont été formés.

3° Action de divers réactifs sur le tétraiodure de carbone. —

a) ACTION DE LA CHALEUR. — A 200°, dans le vide, le tétraiodure de carbone se décompose en donnant du protoiodure, de l'iode, et une matière noire amorphe. Ce produit ne renferme que 45,44 pour 100 de carbone. Il ne contient pas d'hydrogène, mais il retient une grande quantité d'iode.

b) ACTION DE LA PILE DE SMITHSON. — Une pile de Smithson, formée d'une lame d'étain sur laquelle est enroulée une feuille d'or, a été placée dans une solution sulfocarbonique de tétraiodure de carbone. Le tube, qui renfermait le liquide et la pile, a été étiré, rempli d'anhydride carbonique, soumis à l'action du vide et fermé à la lampe. Après 4 années de contact, la surface de l'étain était recouverte de beaux cristaux d'iodure d'étain, et la lame d'or d'un enduit de couleur marron amorphe. Ce produit est insoluble dans les acides, sauf l'acide azotique concentré; il contient de l'iode. Cette décomposition lente du tétraiodure de carbone ne donne donc pas de carbone amorphe pur (Moissan)⁽⁶⁰⁾.

c) ACTION DE QUELQUES MÉTAUX. — Le sodium, l'argent, le mercure, le plomb réduisent lentement à froid le tétraiodure de carbone à l'état de protoiodure sans qu'il y ait mise en liberté de carbone. Le zinc et surtout le magnésium donnent, après un contact prolongé pendant quatre années, un résidu de couleur marron, riche en carbone, ne fournissant par combustion dans l'oxygène que des traces d'iode et de magnésium. C'est un produit amorphe, très léger et sans dureté (Moissan)⁽⁶⁰⁾.

4° Oxydation lente de l'acétylure cuivreux. — Berthelot⁽⁵⁵¹⁾ a isolé un carbone amorphe en traitant par l'acide chlorhydrique le produit de l'oxydation lente de l'acétylure de cuivre, à la température ordinaire. Ce carbone se dissout entièrement dans le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique. Ses autres propriétés n'ont pas été décrites.

5° Attaque des fontes. — On peut encore ranger, parmi ces carbones amorphes, les produits plus ou moins purs, parfois mélangés de graphite que l'on obtient dans la destruction des carbures métalliques et plus

111-4861. — (554) WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 23-2642. — (555) GORE. Chem. N. 50-125-

particulièrement des fontes et des aciers par certains réactifs tels que le bichlorure de mercure, l'eau iodée, etc.

En résumé, tous les produits, que l'on isole dans ces réactions lentes, sont amorphes, très impurs. Ils renferment toujours une certaine quantité des éléments en présence desquels ils se sont formés. Ces impuretés sont à l'état de combinaisons et les divers réactifs ne les attaquent que très imparfaitement. L'échantillon le plus pur, obtenu par Moissan, est le carbone résultant de la décomposition du tétraiodure de carbone par le magnésium à froid. De l'examen de ce corps, on peut conclure que le carbone, préparé à la température ordinaire, possède une couleur marron, une faible densité et est très facilement oxydable par l'acide azotique ou l'acide chromique.

II. Carbones produits par réaction vive et à température relativement élevée. — On obtient du carbone amorphe dans la décomposition de l'anhydride carbonique par un métal réducteur, par exemple, dans la combustion d'un ruban de magnésium dans le gaz carbonique. Les métaux alcalins réduisent aussi ce gaz. L'action du calcium a été étudiée par Moissan⁽³³²⁾. L'anhydride carbonique agit différemment suivant que le métal est chauffé lentement ou brusquement en présence de ce gaz. Dans le premier cas, il y a mise en liberté de carbone et formation de chaux et d'une petite quantité de carbure de calcium. Ces corps solides limitent la réaction, et l'intérieur du fragment de calcium reste inaltéré. Dans le cas où le métal est chauffé rapidement, il y a surtout production de carbure de calcium et de chaux.

Il se produit encore du carbone amorphe dans l'action du bore sur le gaz carbonique. Le bore, porté au rouge dans ce gaz, brûle avec incandescence. Il reste un produit noir poreux qui, repris par l'eau, abandonne du carbone amorphe. Ce carbone est assez pur; il ne renferme que 1,41 pour 100 de cendres. Il brûle dans l'oxygène à 490°.

La décomposition des carbonates alcalins par les réducteurs fournit, dans certains cas, du carbone amorphe. Draggendorf⁽³³³⁾ en a obtenu par l'action du phosphore, au rouge, sur les carbonates de potassium et de sodium. Il se produit, dans cette réaction, une petite quantité de graphite (Berthelot). Le magnésium, réagissant sur les carbonates alcalins et alcalino-terreux, peut donner de même du carbone amorphe (Winkler)⁽³³⁴⁾.

Gore⁽³³⁵⁾ a isolé du carbone amorphe dans l'action du phosphore sur le cyanure de potassium. Porcher⁽³³⁶⁾ obtient du carbone amorphe en décomposant le tétrachlorure de carbone par le sodium. Berthelot⁽³³¹⁾ utilise l'action du chlore ou de l'iode sur différents carbures d'hydrogène. A 280°, l'acide iodhydrique réagissant sur le benzène n'a donné que du carbone amorphe impur, tandis que l'éther iodhydrique chauffé au rouge fournit un mélange de carbone amorphe et de graphite (Berthelot).

Moissan⁽³³⁷⁾, dans son étude des carbures métalliques, a fréquemment isolé du carbone amorphe en soumettant ces composés à l'action de

1884. — (336) PORCHER. Chem. N. 44-203-1881. — (337) MOISSAN. Le four électrique. Steinheil.

divers réactifs parmi lesquels il convient de citer surtout le chlore, le brome, l'iode et les hydracides gazeux.

Bien que les carbones amorphes, obtenus dans les réactions vives, soient généralement plus purs que les carbones résultant des réactions lentes, ils renferment toujours des substances minérales provenant du milieu dans lequel ils se sont formés, et ils les retiennent avec énergie.

CARBONES DE PYROGÉNATION

Les matières organiques, chauffées à l'abri de l'air à une température suffisamment élevée, se décomposent et abandonnent un résidu charbonneux plus ou moins riche en carbone. Ces résidus renferment toujours une certaine quantité d'hydrogène qui va en diminuant au fur et à mesure que la température de décomposition s'élève. La présence de cet hydrogène s'explique aisément par l'existence de carbures d'hydrogène riches en carbone, d'une grande stabilité à haute température, tels que le carbopétrocène de Prunier⁽⁵³⁸⁾ qui renferme 96 à 97 pour 100 de carbone.

Dans son remarquable mémoire sur la théorie des corps pyrogénés, Berthelot⁽⁵³⁹⁾, à la suite de son étude des condensations successives des carbures d'hydrogène sous l'influence de la chaleur, explique ainsi le mode de production du carbone dans ces réactions pyrogénées :

« Nous avons vu, par l'exemple du formène et du benzène, comment l'influence d'une température très élevée engendre successivement des carbures de plus en plus riches en carbone, de moins en moins volatils, et dont l'équivalent et le poids atomique vont sans cesse en augmentant. Ces condensations successives finissent par développer des carbures goudronneux et bitumineux et aboutissent au charbon, produit encore hydrogéné et dans lequel la proportion d'hydrogène est d'autant plus notable que le charbon s'est formé à une température moins haute.

« En réalité, le charbon n'est pas comparable à un corps simple véritable; mais il est, au contraire, assimilable à un carbure extrêmement condensé, extrêmement pauvre en hydrogène, à équivalent extrêmement élevé. Le carbone pur est en quelque sorte un état limite et qui peut à peine être réalisé sous l'influence de la température la plus élevée que nous sachions produire. Tel qu'il nous est connu à l'état de liberté, il représente le terme extrême des condensations moléculaires, c'est-à-dire un état aussi éloigné que possible de celui de l'élément carbone, amené à la condition de gaz parfait et comparable à l'hydrogène. Ceci explique pourquoi le carbone ne se sépare jamais en nature dans les réactions opérées à basse température, contrairement à ce qui arrive pour l'hydrogène et la plupart des éléments chimiques. »

Les carbones, obtenus dans les réactions chimiques, ne renferment

Paris. — (538) PRUNIER. An. Ch. Ph. (5)-17-5-1879. — (539) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-9-475-

plus comme impurétés, de grandes quantités de matières minérales ainsi que nous l'avons observé dans le cas des carbones produits, à basse température, dans la plupart des réactions que nous avons signalées. Mais l'impureté constante sera l'hydrogène, en quantité qui variera surtout avec la température à laquelle on a effectué la pyrogénéation. On peut réduire, à des proportions excessivement faibles, la quantité d'hydrogène d'un carbone de pyrogénéation; aussi ces décompositions pyrogénées seront-elles choisies le plus souvent pour la préparation du carbone amorphe. Elles ont été appliquées à la préparation industrielle de quelques combustibles.

Nous étudierons successivement les principales variétés de carbones amorphes de pyrogénéation et nous y joindrons les carbones résultant de la dissociation à haute température de composés carbonés non hydrogénés.

Charbon de sucre. — Le sucre, soumis à l'action de la chaleur, se décompose en se boursoufflant et en laissant un résidu volumineux, formé d'un carbone relativement peu hydrogéné. On prend du sucre pur, ne laissant pas de cendres après combustion, et on le chauffe lentement dans une capsule de porcelaine. Il se dégage de l'eau, puis des gaz combustibles, et peu à peu la masse prend une coloration de plus en plus foncée. Le dégagement gazeux diminue, et il reste un produit solide, noir, que l'on détache facilement de la capsule. Ce produit est pulvérisé et calciné au four à vent, dans un creuset de porcelaine placé dans un creuset de terre assez grand pour qu'il soit possible d'interposer, entre les deux creusets, une brasque formée de braise de boulanger pulvérisée. Pour obtenir un carbone exempt d'hydrogène, on soumet encore ce produit à l'action d'un courant de chlore sec, à une température supérieure à 1000°. Enfin on le laisse refroidir dans un courant d'azote.

Le charbon de sucre est d'un noir brillant. Il possède une certaine dureté. Le charbon de sucre qui, après une première calcination, est alternativement imprégné de sirop de sucre et calciné plusieurs fois, finit par se transformer en une matière dure, capable de rayer le verre. Sa densité est 1,8.

Le charbon de sucre est, parmi les carbones amorphes, l'un des moins attaquables par les réactifs. A la température de l'arc électrique, il se transforme en graphite (Moissan)⁽⁹⁰⁾.

Charbon de bois. — Les charbons de bois sont obtenus dans les laboratoires par calcination du bois en vase clos. Industriellement, outre ce procédé, on emploie la combustion incomplète du bois en présence d'une quantité d'oxygène limitée. Violette⁽⁵⁴⁰⁾ a préconisé la carbonisation par la vapeur d'eau.

Les propriétés des divers charbons de bois varient avec la nature des essences végétales qui ont servi à les préparer. La température à laquelle

1866. — ⁽⁵⁴⁰⁾ VIOLETTE. *Ann. Ch. Ph.* (3)-23-475-1848; 32-505-526-334-1851; 39-291-557-

ils ont été obtenus influe aussi notablement sur leurs propriétés. Ce sont des carbones impurs dans lesquels se retrouvent les matières minérales préexistant dans le bois. On les purifie au moyen d'un traitement par le chlore au rouge vif qui enlève l'hydrogène et la majeure partie des cendres dont la quantité varie de 1 à 5 pour 100. Nous ne nous occuperons pas ici de la préparation et de la composition du charbon de bois au point de vue industriel, et nous renvoyons sur ce point à l'article *Combustibles*.

Pour la purification de ce charbon de bois, Berthelot et Petit⁽³⁴¹⁾ font précéder l'action du chlore de traitements par les acides chlorhydrique et fluorhydrique et de lavages à l'eau.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Le charbon de bois est d'un noir plus ou moins terne. Sa densité diffère avec sa provenance. Elle peut varier de 1,45 à 2. La détermination exacte de la densité d'un charbon de bois est toujours délicate en raison de la quantité considérable de gaz que ce corps retient. Un charbon de bois poreux saturé de gaz, flotte sur l'eau; sa densité peut s'abaisser à 0,25 environ.

Le charbon de bois est en effet très poreux; sa porosité est plus ou moins grande suivant que le végétal qui lui a donné naissance présente lui-même une texture différente. Les bois durs, tels que le buis, le chêne, l'ébène, fournissent des charbons denses, tandis que les bois tendres, tels que le fusain, le saule donnent des charbons plus légers, et beaucoup plus poreux. A cette porosité variable, est intimement liée la plus ou moins grande capacité d'absorption des gaz ou des matières colorantes. Nous reviendrons plus loin, à propos de l'étude des propriétés générales du carbone, sur cette curieuse propriété qui n'appartient pas exclusivement à cette variété de carbone.

La température à laquelle a été effectuée la carbonisation influe également d'une façon très nette sur les propriétés physiques du charbon de bois. Chevreuse⁽³⁴²⁾, en 1825, avait déjà observé que la conductibilité pour la chaleur et l'électricité, la densité augmentaient dans le même sens que la température de la carbonisation, tandis que l'absorption de la vapeur d'eau, et la combustibilité diminuaient au fur et à mesure que les charbons étaient préparés à des températures plus élevées. Priestley avait déjà mentionné des observations du même ordre.

D'après Holtz⁽³⁴⁴⁾ les charbons de bois, provenant de la carbonisation du sapin ou du charme, sont diamagnétiques.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Le charbon de bois renferme, outre les matières minérales des végétaux qui ont servi à le préparer, une quantité notable de gaz qui s'y trouvent condensés. Les gaz dégagés du charbon de bois porté au rouge contiennent selon Dosmond⁽³⁴⁵⁾ : CO² : 9,14; O : 0,26; CO : 18,08; H : 49,11; ClH⁴ : 16,04; Az : 7,37. Moissan⁽³⁴⁷⁾ a analysé les gaz extraits par le vide, de la braise de boulanger chauffée à

1853; C. R. 38-107-1854. — (341) BERTHELOT [et PETIT. An. Ch. Ph. (6)-18-80-1889. —

400°. Cette braise avait été antérieurement maintenue 12 heures dans une étuve, à la température de 160°. Les gaz contenaient : CO² : 62,50 ; CO : 31,45 ; O : 2,84 ; Az : 2,70. L'azote ne renfermait que des traces d'hydrogène.

Le charbon de bois (charbon de fusain) ne se combine pas à l'hydrogène sous l'action de l'effluve électrique (Berthelot) ⁽³⁴⁵⁾.

Le charbon de bois léger, placé dans un courant de fluor, prend feu spontanément. Ce carbone semble d'abord condenser du fluor ; puis tout à coup, l'incandescence se produit avec projection de brillantes étincelles. Si l'on utilise une variété dense, il est nécessaire d'élever la température à 50° ou 100° pour que l'inflammation se produise. Il se forme des fluorures de carbone (Moissan) ⁽³⁴⁶⁾. Le chlore, le brome et l'iode sont sans action sur le charbon de bois.

L'oxydation du charbon de bois se produit avec incandescence pour les variétés qui ont été peu calcinées à partir de 300°. Mais cette réaction vive est précédée d'une combustion lente et l'anhydride carbonique commence à se former à une température plus basse. Moissan ⁽⁴⁵⁾ a reconnu la formation d'acide carbonique, lorsque l'oxygène passe sur de la braise de boulanger bien privée de gaz et portée à la température de 250°. Mais cette combustion peut se produire lentement à une température voisine de 100°. Dans les expériences de Moissan, la braise de boulanger exempte de gaz était disposée dans des tubes de verre scellés remplis de gaz oxygène. Des tubes abandonnés à la température ordinaire ou à 50°, ne renfermaient pas trace de gaz carbonique après un mois. Les tubes, maintenus à 100° pendant 140 heures donnaient un léger dépôt blanc d'anhydride carbonique lorsque l'on en refroidissait la pointe à — 180° et ils fournissaient un louche bien visible avec l'eau de baryte. Si on élève la température entre 104 et 110° pendant 200 heures, la proportion de gaz carbonique formé atteint 10 pour 100. Les résultats sont identiques avec l'air. A 104°, après 264 heures, on a trouvé 4,44 pour 100 de gaz carbonique (Moissan) ⁽³⁴⁷⁾. D'après Broockmann, avec une autre variété de charbon l'absorption de l'oxygène de l'air se produisait entre 160 et 200° ⁽³⁴⁸⁾.

Le soufre attaque le charbon de bois au rouge. C'est cette variété de carbone que l'on utilise industriellement pour la fabrication du sulfure de carbone.

Le charbon de bois, bien desséché et privé de gaz, attire et retient énergiquement l'humidité. La vapeur d'eau est décomposée au rouge.

Le carbone pur, extrait du charbon de bois, n'est pas attaqué à froid par l'acide sulfurique. A 100°, il fournit, en petite quantité, un mélange de gaz sulfureux et d'anhydride carbonique, sans oxyde de carbone appréciable (Berthelot) ⁽³⁴⁹⁾. A plus haute température, il se forme abondamment de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride carbonique. Lorsque le

⁽³⁴²⁾ CHEUVREUSSE. An. Ch. Ph. (2)-29-426-1825. — ⁽³⁴³⁾ DOSMOND. C. R. 119-733-1894. — ⁽³⁴⁴⁾ HOLTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 151-69-1874. — ⁽³⁴⁵⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-12-450-1877. — ⁽³⁴⁶⁾ MOISSAN. C. R. 110-276-1890. — ⁽³⁴⁷⁾ MOISSAN. C. R. 135-925-1902. — ⁽³⁴⁸⁾ BROOCKMANN. J. f. Gasbeleuchtung et Wasserversorgung 42-764. — ⁽³⁴⁹⁾ BERTHELOT. An. Ch.

charbon employé n'a pas été fortement calciné, il se produit, en outre, des composés organiques [(Giraud⁽³⁵⁰⁾), Verneuil⁽³⁵¹⁾]. Parmi ces produits complexes, Verneuil⁽³⁵²⁾ a pu isoler et caractériser nettement l'acide pyromellique $C^6H^2(CO^2H)^4$, $2H^2O$ et l'acide benzènepentacarbonique.

L'acide nitrique attaque le charbon de bois et pent l'oxyder complètement. Avec les charbons peu calcinés, on obtient aussi des produits organiques (Scott)⁽³⁵³⁾.

L'acide iodique oxyde le charbon de bois à 100° avec formation d'acide carbonique et d'iode (Ditte)⁽³⁵⁴⁾. Avec l'acide chromique l'attaque a lieu à froid en produisant de l'acide oxalique (Berthelot)⁽³⁵⁵⁾. Le permanganate, en solution alcaline, fournit une réaction complexe. Parmi les produits formés, l'acide oxalique et l'acide mellique ont été nettement caractérisés (Schulze)⁽³⁵⁶⁾.

Certains charbons de bois, vraisemblablement ceux qui ont été préparés à basse température, sont altérables par les liqueurs alcalines (Millon)⁽³⁵⁷⁾. Ces carbones peuvent aussi réduire des solutions métalliques (Moride)⁽³⁵⁸⁾.

Noir de fumée. — La combustion incomplète d'une matière organique, riche en carbone, a pour conséquence la mise en liberté d'une certaine quantité de cet élément. C'est la présence de ce carbone libre qui donne aux flammes des hydrocarbures leur pouvoir éclairant. Ce carbone provient de la combustion incomplète des composés organiques, et, en outre, de véritables phénomènes de pyrogénéation qui s'accomplissent dans la flamme, grâce à la température produite par la combustion partielle des éléments. Ce carbone se place donc parmi les carbones de pyrogénéation.

PRÉPARATION INDUSTRIELLE. — Les noirs de fumée industriels résultent de la combustion incomplète de divers produits tels que les résines, les huiles de schistes; les goudrons, les corps gras, etc.

Les dispositifs, employés pour effectuer ces combustions, sont généralement très simples. La matière brûle dans des pots légèrement chauffés, ou vient s'écouler sur la sole d'un four et là, un courant d'air permet à la combustion de s'effectuer. Les fumées, riches en carbone, sont dirigées dans une ou plusieurs chambres où elles abandonnent le noir. Les dernières portions de noir très léger sont retenues par des toiles.

Ces noirs de fumées sont utilisés comme matières colorantes. Les qualités recherchées dépendent de la nuance et de la finesse. La préparation des noirs fins exige des précautions spéciales. On en prépare notamment par la combustion des huiles de paraffine dans des lampes dont la flamme est écrasée par un corps froid. On les désigne sous le nom de *noir de lampe*.

Ph. (7)-14-206-1898. — (350) GIRAUD. B. Soc. Ch. (3)-11-389-1894. — (351) VERNEUIL. C. R. 118-195-1894. — (352) VERNEUIL. C. R. 132-1340-1901; B. Soc. Ch. (3)-25-684-1901. — (353) SCOTT. Chem. N. 25-77-1872. — (354) DITTE. An. Ch. Ph. (4)-21-5-1870. — (355) BERTHELOT. C. R. 70-259-1870. — (356) SCHULZE. Ber. Chem. Gesell. 802-1871. — (357) MILLON. C. R. 51-240-1860. — (358) MORIDE. C. R. 41-605-1855. — (359) BRACONNOT. An. Ch. Ph. (2)-31-53-1826

PURIFICATION. — Le noir de fumée est un carbone léger très volumineux se mouillant difficilement par l'eau. Tel qu'on le rencontre dans le commerce, c'est un produit généralement très impur. Braconnot⁽³⁵⁹⁾ a donné l'analyse suivante de l'un de ces noirs :

Carbone	79,1
Matière résinoïde	5,3
Matière bitumineuse	1,7
Ulmine	0,5
Sulfate d'ammoniaque	0,3
Sulfate de potasse	0,4
Sulfate de chaux	0,8
Phosphate de chaux ferrugineux	0,3
Chlorure de potassium	trace.
Sable	0,6
Eau	8,0
Total	100,0

Moissan⁽⁹⁰⁾ a trouvé pour un noir commercial : Carbone 87,49, Hydrogène : 2,76. Il conseille, pour purifier ce noir, de faire des épuisements successifs à la benzine, à l'alcool et à l'éther. Après épuisement à l'éther, la poudre noire essorée est placée dans une étuve dont la température monte lentement jusqu'à 150°. Ainsi préparé, le noir n'est pas encore pur. Il retient énergiquement des carbures d'hydrogène et de l'eau. Sa composition est la suivante :

Carbone	93,21	92,86
Hydrogène	1,04	1,20
Cendres	0,22	0,34

On obtient un produit beaucoup plus pur en calcinant ensuite ce noir purifié dans un creuset fermé ou mieux dans un courant de chlore au rouge.

PROPRIÉTÉS. — Le noir de fumée purifié est d'un beau noir et plus dense que le noir brut. Sa densité est voisine de 1,78⁽⁹⁰⁾. Le même produit calciné à 476° prend une densité de 1,87 (Moissan).

Le noir de fumée possède un pouvoir émissif considérable (Lallemand)^(389a). Il est diamagnétique, d'après Herz⁽³⁶⁰⁾.

Le noir de fumée purifié brûle dans l'oxygène à 571°. Après calcination, pendant cinq minutes, à 910° sa température de combustion s'élève à 440°. Après trois heures de calcination à cette même température, la combustion ne se produit plus qu'à 476°. Ce carbone amorphe se polymérise donc nettement sous l'action de la chaleur et sa polymérisation, pour une température constante, n'est pas instantanée ; elle se continue avec le temps. On observe les mêmes variations dans l'attaque par le mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique (Moissan)⁽⁹⁰⁾.

Le noir de fumée disparaît lentement dans le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique, en formant un acide brun qui demeure très longtemps en suspension dans l'eau. Il laisse une trace d'oxyde

— (359 a) LALLEMAND. An. Ch. Ph. (5)-8-118.1876. — (360) HOLTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 151-63

graphitique (Berthelot)⁽³⁶⁴⁾. Cet oxyde graphitique provient d'une très petite quantité de graphite dont la formation est due à la double influence de la chaleur et de l'oxydation et peut-être des impuretés.

Noir d'acétylène. — Le gaz acétylène brûle à la pression ordinaire avec une flamme fuligineuse qui abandonne, au contact d'un corps froid, une grande quantité de carbone. Le noir ainsi produit est tout à fait comparable au noir de fumée ordinaire, quoique plus pur. Moissan⁽⁹⁰⁾ a préparé et purifié ce carbone de combustion incomplète de l'acétylène. Sa densité était 1,76 et il brûlait dans l'oxygène à 375°. Mais on peut obtenir des noirs beaucoup plus purs par décomposition brusque de l'acétylène.

L'acétylène, ainsi que l'a démontré Berthelot⁽³⁶²⁾, peut se dédoubler en ses éléments sous l'influence de l'explosion produite par une petite cartouche de fulminate de mercure.

Moissan⁽⁹⁰⁾ a fait l'étude d'un noir d'acétylène obtenu dans des conditions bien déterminées par Vieille. Ce carbone ne renfermait que des traces d'hydrogène, mais il contenait une certaine quantité de plomb provenant des rondelles de l'appareil à détonation. Son analyse a fourni les nombres suivants :

	1	2	3
Carbone	92,50	92,61	92,52
Hydrogène	0,41	0,40	0,40
Cendres	7,21	7,51	8,03

Ce noir n'abandonne pas de composés du carbone dans les acides, les alcalis ou les carbures. Il ne renferme pas d'azote.

Les réactifs oxydants l'attaquent aux températures suivantes.

Permanganate de potassium (6 gr. 5 pour 100, H ² O) . . .	98°
Acide azotique fumant du commerce	80°
— — pur	106°
Mélange chromique (Cr ² O ⁷ K ² : 16 + S O ⁴ H ² : 100).	98°

La température de combustion dans l'oxygène est 385°.

Ilubou⁽³⁶⁵⁾ a utilisé cette décomposition brusque de l'acétylène pour la préparation industrielle d'un nouveau noir. Il fait détoner l'acétylène, mélangé d'hydrogène, dans un récipient métallique suffisamment résistant. On obtient ainsi un produit très pur, d'un beau noir bleuté.

Noir animal. — Le noir animal provient de la calcination des matières animales et surtout des os en vase clos. Ces carbones, très poreux, sont utilisés en raison de la faculté qu'ils possèdent de fixer les matières colorantes.

PRÉPARATION. — Les os sont fendus dans le sens de la longueur, et mis à bouillir avec de l'eau, de manière à en extraire les matières grasses. On utilise pour les vieux os le sulfure de carbone pour l'élimination des

1873. — ⁽³⁶⁴⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-19-417-1870. — ⁽³⁶²⁾ BERTHELOT. De la force des matières explosives 1-109. — ⁽³⁶⁵⁾ Ilubou. Congrès de chimie appliquée. Paris 1900. —

grasses. La carbonisation est effectuée dans des fours où les os sont placés dans de grands cylindres verticaux en tôle ou en terre. Généralement, un dispositif approprié permet de recueillir les produits volatils et tout particulièrement l'ammoniac.

Après calcination, on procède au broyage qui se fait au moyen de cylindres en fonte cannelés, et les grains sont ensuite classés suivant leur grosseur. On obtient, pour 1000 kilogrammes d'os, 475 kilogrammes de charbon en grains, 125 de charbon fin et 60 de graisse.

Le noir d'os est un carbone très impur, il contient seulement 10 pour 100 de carbone et une grande quantité de matières minérales dans lesquelles domine le phosphate de calcium, environ 80 pour 100. Le reste est surtout formé de carbonate de chaux et de silice.

Le noir ayant servi à la décoloration perd ses propriétés. On le revivifie par une nouvelle calcination dans des fours spéciaux.

Le *noir d'ivoire* provient de la calcination des rognures d'ivoire. Le *noir de cerf* se prépare par la carbonisation des bois de cerfs.

On désigne sous le nom de *noir de Cologne*, *noir de Cassel* ou *noir de velours*, les produits résultant de la calcination des os de pied de mouton bien nettoyés. Ces produits sont parfois employés pour la fabrication des cirages, mais dans cette industrie, on utilise le plus souvent le noir animal ordinaire pulvérisé. Le *noir d'Allemagne* est un mélange de noir d'os et de lie de vin calciné.

Le noir dont le pouvoir décolorant a été épuisé et qui ne peut plus être revivifié est vendu à l'agriculture sous le nom de *noir d'engrais* ^(363 a). Dumas ^(363 b) avait préconisé le noir animal comme excipient des sulfocarbonates dans le traitement du phylloxéra.

Houilles, anthracites, lignites et tourbes. — Ces produits naturels renferment de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'azote et des matières minérales; ils seront décrits dans l'article *Combustibles*.

Coke. — Le coke est un carbone amorphe résultant de la calcination de l'anthracite et de la houille. C'est un combustible industriel dont la fabrication et les propriétés seront indiquées plus loin.

Ce carbone, comme d'ailleurs les carbones fossiles qui lui donnent naissance, ne renferme pas de graphite. Il se dissout entièrement dans le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique. Cependant Berthelot ⁽³⁶⁴⁾ a trouvé une trace d'oxyde graphitique dans l'attaque d'un coke recouvert de gouttelettes métalliques d'apparence fondue. Cette production de graphite est due certainement, dans ce cas, à l'intervention des matières minérales des cendres.

Le coke est un carbone poreux retenant 2 à 5 pour 100 d'eau et pouvant en absorber jusqu'à 50 pour 100 de son poids.

Charbon de cornue. — Le charbon de cornue est un carbone de pyrogénéation qui se dépose sur la paroi chaude des cornues à gaz.

^(363 a) BOBIERRE. An. Ch. Ph. (3)-41-484-1854. — ^(363 b) DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-7-71-1876. — ⁽³⁶⁴⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-12-450-1877. — ^(364 a) JACQUELAIN. An. Ch. Ph. (3)-20

Ce carbone est assez pur, il est dur, sonore et doué d'un certain éclat. Il laisse après combustion de 3 à 4 pour 100 de cendres. Après l'action du chlore ^(364a), au rouge blanc, Jacquelain a encore obtenu 2,7 pour 100 de cendres. Sa densité est voisine de 2. Il est conducteur de l'électricité. Dans l'arc électrique, il se transforme facilement en graphite en augmentant considérablement de volume (Moissan). Coefficient de dilatation linéaire : $\alpha_{40} = 0,540 \times 10^{-5}$ (Fizeau).

Le charbon de cornue est oxydé par l'anhydride iodique à 180° (Ditte) ⁽³⁶⁴⁾. Il est complètement soluble dans le mélange d'acide azotique et de chlorate de potassium (Berthelot) ⁽³⁶¹⁾. L'acide sulfurique ne l'altère pas à 100° (Berthelot) ⁽³⁴⁹⁾. Le charbon de cornue ne se combine pas à l'hydrogène sous l'action de l'effluve (Berthelot) ⁽³⁶⁴⁾. En électrolysant l'eau, au moyen d'électrodes en charbon de cornue, Bartoli et Papiasogli ^(364b) ont obtenu de l'acide mellique. En même temps, le carbone fixe de l'oxygène et de l'eau. Dans la décomposition électrolytique de l'acide sulfurique étendu, le charbon du pôle positif a fixé de 9 à 10 pour 100 d'oxygène et 8 pour 100 d'eau. (Debray et Péchard) ^(364c). En milieu ammoniacal, l'électrolyse donne lieu à des produits azotés parmi lesquels Millot ^(364d) a pu caractériser l'urée et ses produits de décomposition.

Autres variétés de carbones amorphes produites à température relativement élevée. — On doit comprendre, dans ce groupe des carbones de pyrogénéation, les carbones résultant de la décomposition de substances carbonées au contact de corps poreux fortement chauffés. Ces carbones amorphes sont parfois mélangés d'une petite quantité de graphite. Parmi ces divers carbones, nous citerons les carbones brillants des fours à porcelaine ⁽³⁶⁵⁾, le carbone des fours à acier ^(366 à 368), le carbone filamenteux des fours à coke (Constant et Pélabon) ⁽³⁶⁹⁾.

On peut encore rapprocher de ces carbones de pyrogénéation ceux qui résultent de la dissociation des composés carbonés. Une de ces variétés, produite par la décomposition du sulfure de carbone, a été étudiée par Sidot ⁽³⁷⁰⁾. En disposant des morceaux de bois dans un tube de porcelaine traversé par un courant de vapeur de sulfure de carbone, à la température du rouge, le bois se carbonise et le sulfure de carbone se dissocie. Le charbon, ainsi produit, est très dur et possède une grande sonorité. Le carbone, résultant de la dissociation du sulfure, se dépose dans le charbon de bois poreux et donne naissance à une masse compacte qui présente un certain éclat et conduit assez bien la chaleur et l'électricité. Des résultats comparables sont obtenus en remplaçant le sulfure de carbone par divers carbures d'hydrogène, ou encore par l'alcool méthylique (Sidot) ⁽³⁷⁰⁾.

457-1847. — ^(364b) BARTOLI et PAPIASOGLI. An. Ch. Ph. (6)-7-549-1886. — ^(364c) DEBRAY et PÉCHARD. C. R. 105-27-1887. — ^(364d) MILLOT. C. R. 104-432-1885 et 103-155-1886. — ⁽³⁶⁵⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (2)-4-67-1817. — ⁽³⁶⁶⁾ COLQUHOUN. An. Phil. Lond. 28-1. — ⁽³⁶⁷⁾ BRAYLAY. An. Phil. Lond. 28-192. — ⁽³⁶⁸⁾ GRÜNER. An. Ch. Ph. (4)-26-7-1872. — ⁽³⁶⁹⁾ CONSTANT et PELABON. C. R. 137-706-1903. — ⁽³⁷⁰⁾ SIDOT. C. R. 70-605-1870. —

Paul et Léon Schutzenberger⁽³⁷¹⁾ ont étudié le carbone résultant de la décomposition du cyanogène. Ce gaz se décompose partiellement déjà au rouge cerise en carbone et azote; mais on obtient une décomposition complète, si l'on place dans le tube de porcelaine, traversé par le courant gazeux, une nacelle de charbon de cornue saupoudrée sur toute sa surface d'une petite quantité de cryolithe en poudre. Après deux heures environ, le dépôt de carbone est assez abondant pour obstruer le tube. Ce charbon est d'un gris noirâtre et a la forme d'un feutrage assez lâche composé de longs filaments. Ce carbone renferme du graphite.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CARBONES

L'étude des diverses variétés de carbone nous a montré combien ces corps sont susceptibles de présenter des aspects et des propriétés différentes. Cependant, toutes ces variétés en apparence si dissemblables possèdent un certain nombre de propriétés, d'ordre physique ou chimique, qui leur sont communes. L'une d'entre elles, leur combustibilité dans l'oxygène avec formation de quantités proportionnelles d'anhydride carbonique, nous a permis d'ailleurs de les comprendre dans une même définition. Nous réunirons dans ce chapitre ces propriétés générales du carbone, ainsi que celles que peuvent posséder quelques variétés à des degrés différents, mais dont l'étude mérite d'être faite comparativement.

Propriétés physiques. — Chaleur spécifique. — Nous avons donné antérieurement les nombres concernant les déterminations des chaleurs spécifiques du diamant et du graphite. Des observations ont été faites également pour quelques carbones amorphes.

Chaleur spécifique du charbon de bois :

De 15° à 100° :	0,2415	(Regnault) ⁽³⁷²⁾ .
De 6° à 15° :	0,1650	(De la Rive et Marcet) ⁽³⁷³⁾ .
à 22° :	0,1653	} (Weber) ⁽³⁷⁴⁾ .
à 99° :	0,1935	
à 225° :	0,2385	

Chaleur spécifique du noir animal purifié :

De 19° à 99° :	0,2608	(Regnault) ⁽³⁷⁴⁾ .
----------------	--------	-------------------------------

Chaleur spécifique du charbon de cornue :

De + 15° à 100° :	0,2005	(Regnault) ⁽³⁷²⁾ .
21° à 32° :	0,1850	(Kopp) ⁽³⁷⁵⁾ .
24° à 70° :	0,1960	(Wulner et Bettendorff) ⁽³⁷⁶⁾ .

Dewar⁽³⁷⁷⁾ a déterminé les chaleurs spécifiques du diamant (V. p. 211), du graphite (V. p. 234), du charbon de cornue et du charbon de bois.

⁽³⁷¹⁾ PAUL et LÉON SCHUTZENBERGER. C. R. 111-774-1890. — ⁽³⁷²⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-1-204-1841; 43-1-1855. — ⁽³⁷³⁾ DE LA RIVE et MARCET. An. Ch. Ph. (3)-2-121-1841. — ⁽³⁷⁴⁾ WEBER. An. Ch. Ph. (5)-7-138-1876; An. Ph. Chem. Pogg. 147-311-1872. — ⁽³⁷⁵⁾ KOPP. C. R. 56-1231 et 57-47-1863. — ⁽³⁷⁶⁾ WULNER et BETTENDORFF. An. Ph. Chem. Pogg. 129-355.

A la température de 1040° (bain de vapeur de zinc) la chaleur spécifique moyenne atteignait 0,52. En chauffant les divers carbones dans un bloc de chaux, au moyen de chalumeaux oxyhydriques, il obtint comme chaleur spécifique moyenne 0,42, et comme chaleur spécifique vraie 0,5 pour des températures évaluées à 2100°.

Depuis, Monckman a montré que les valeurs des chaleurs spécifiques des divers carbones ne tendent pas vers une valeur fixe, ainsi que le prétendait Weber. D'autre part, Le Chatelier⁽³⁷⁹⁾ a relaté des expériences faites par Euchène et Biju Duval, qui établissent que la chaleur spécifique du charbon de cornue croît de 250° à 1000° d'une manière rigoureusement proportionnelle à la température. Le coefficient d'accroissement étant beaucoup plus considérable que celui qui résulterait des expériences de Weber :

De 0° à 250° la chaleur spécifique est représentée par la formule : $C = 1,92 + 0,0077 t$, et de 250° à 1000° : $C = 3,54 + 0,00246 t$.

L'accord avec la loi de Dulong et Petit ne pourrait donc être établi.

Pouvoir absorbant de quelques variétés de carbone. — 1° **ABSORPTION DES GAZ.** — La propriété que possèdent les charbons poreux d'absorber les gaz fut découverte par Fontana et constatée ensuite par plusieurs auteurs. Théodore de Saussure⁽³⁸¹⁾, en 1812, fit des déterminations quantitatives, mais ses résultats étaient beaucoup trop faibles.

Ce pouvoir absorbant est en effet considérable, surtout pour le charbon de bois, et l'on doit admettre, étant donné le volume gazeux absorbé, que le gaz doit être en partie liquéfié dans le charbon (Mitscherlich)⁽³⁸²⁾.

Selon Smith⁽³⁸³⁾, une même quantité de charbon de bois absorbe les quantités de gaz suivantes, la quantité d'hydrogène absorbée étant prise comme unité en volume et en poids :

	En volume.	En poids.
Hydrogène	1,00	1,00
Oxygène	7,99	128,00
Oxyde de carbone	6,03	»
Anhydride carbonique	22,05	968,50
Azote	4,27	65,00

Hunter⁽³⁸⁴⁾ a étudié le pouvoir absorbant de diverses variétés de charbon de bois, et déterminé, en outre, le pouvoir absorbant pour diverses vapeurs telles que la vapeur d'eau, les vapeurs d'alcool, d'éther, de benzine, etc. L'absorption des vapeurs diminue à mesure que la température s'élève.

Ce même auteur a étendu ses recherches au cas d'un mélange de vapeurs. Il résulte, des déterminations qu'il a faites sur ce sujet, que

1868. — (377) DEWAR. Ph. Mag. (4)-44-461-1872. — (379) LE CHATELIER. C. R. 116-1051-1893. — (381) TH. DE SAUSSURE. Bibl. Britan. 49 et 50-1812. — (382) MITSCHERLICH. An. Ch. Ph. (3)-7-18-1843. — (383) SMITH. Proc. Roy. Soc. 12-424-1863; Ph. Mag. (4)-26-311-1863; Chem. N. 7-242-1863. — (384) HUNTER. Ph. Mag. (4)-25-363-1863; 29-166-1865; J. Chem. Soc. (2)-3-285-1865; 5-160-1867; 6-186-1868; 8-75-1870. — (385) REGNAULT. An. Ch. Ph. (4)-24-

l'absorption est beaucoup plus considérable quand l'une des vapeurs est à une température voisine de son point d'ébullition.

Regnault⁽³⁸⁵⁾ et surtout Favre⁽³⁸⁶⁾ se sont occupés de la mesure des variations thermiques qui se produisent dans ces phénomènes d'absorption. Le travail de Favre embrasse l'étude calorimétrique de l'absorption des gaz par les corps solides. En ce qui concerne le charbon, il a étudié des charbons de bois préparés avec diverses essences, ébène, gâïac, buis, chêne, peuplier, bourdaine. Pour un même gaz, le coefficient d'absorption peut varier dans de certaines limites avec la nature du bois; il varie aussi, mais beaucoup plus faiblement pour une même espèce.

Volumes absorbés par un centimètre cube de charbon pesant 1^{er},57 :

Az H ⁵	178 cm ³
H Cl	166 —
S O ²	165 —
Az ² O	90 —
C O ²	97 —

Le dégagement thermique, pour un même gaz, est d'autant plus grand que l'absorption est plus élevée.

Quantité de chaleur dégagée par la condensation de 1 gramme de gaz dans le charbon :

Az H ⁵	494 cal.
H Cl	274 —
H Br	191 —
H I	173 —
S O ²	168 —
Az ² O	169 —
C O ²	158 —

Les chaleurs de condensation de ces différents gaz sont, entre elles, dans des rapports voisins de ceux que l'on observe pour leurs chaleurs de dissolution.

Favre⁽³⁸⁷⁾ a, en outre, fait remarquer que la chaleur de condensation, pour les anhydrides sulfureux et carbonique, est plus grande que la chaleur de liquéfaction de ces gaz, ce qui confirme l'opinion de Mitscherlich sur leur liquéfaction probable dans le charbon.

Joulin⁽³⁸⁸⁾ a étudié la condensation des gaz dans le charbon sous différentes pressions. Il a trouvé que le charbon de bois absorbe l'hydrogène, l'oxygène et l'azote secs, en quantités sensiblement proportionnelles à la pression. Avec l'anhydride carbonique, les quantités absorbées croissent plus rapidement que la pression. Il a également constaté que, dans un mélange de gaz, la condensation se produit plus lentement que pour les mêmes gaz isolés.

Kayser⁽³⁸⁹⁾ a recherché quelle est l'influence de la température dans ce

247-1871 et 7-450-1866. — ⁽³⁸⁶⁾ FAVRE. An. Ch. Ph. (3)-37-465-1753; (4)-24-247-1871; (5)-1-209-220 et 250-1872; C. R. 39-729-1854. — ⁽³⁸⁷⁾ CHAPPUIS. Jahresb. 159-1883. — ⁽³⁸⁸⁾ JOULIN. An. Ch. Ph. (5)-22-401-1881; C. R. 90-741-1880. — ⁽³⁸⁹⁾ KAYSER. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-12-526-1881. — ⁽³⁹⁰⁾ BÖHM. Jahresb. 1388-1883. — ⁽³⁹¹⁾ CRAIG. Chem. N. 90-109-1904. —

phénomène. L'absorption des mélanges gazeux a été également étudiée par Böhm⁽³⁹¹⁾.

Melsens⁽³⁹²⁾ a utilisé cette facilité d'absorption des gaz par le charbon, pour la liquéfaction de quelques-uns d'entre eux avec un dispositif analogue au tube de Faraday.

Quelques autres variétés de carbone absorbent le gaz, notamment le noir animal, mais à un degré beaucoup moindre.

Une application originale du pouvoir absorbant du charbon pour les gaz a été faite par Dewar^(393 a). Ce savant avait déjà signalé, en 1875, que le charbon de noix de coco, préalablement chauffé dans le vide, placé dans un espace contenant un gaz raréfié, pouvait absorber les dernières traces de gaz et produire un vide remarquable. Cette absorption est favorisée par un abaissement de température. Il résulte, d'expériences récentes du même savant, que la quantité d'un gaz occlus augmente d'une façon considérable de 0° à la température d'ébullition de l'air liquide. Dewar a donné les résultats suivants :

	VOLUME ABSORBÉ A 0°	VOLUME ABSORBÉ A -185°	CHALEUR DÉGAGÉE EN CALORIES GRAMMES
Hydrogène	4 cm ³	155 cm ³	9Cal,5
Azote	15 —	155 —	25Cal,5
Oxygène	18 —	250 —	54
Argon	12 —	175 —	25
Hélium	2 —	15 —	2
Gaz électrolytique de l'eau	12 —	150 —	17
Oxyde de carbone et oxygène	50 —	195 —	54Cal,5
Oxyde de carbone	21 —	190 —	27Cal,5

La quantité de chaleur dégagée est supérieure à celle qui correspond à la liquéfaction des gaz, tels que l'hydrogène, l'azote et l'oxygène.

Pendant ces phénomènes d'absorption, aucune trace de combinaison n'a été constatée.

Il est à remarquer que, tandis que tous les gaz présentent une absorption notable à la température de l'air liquide, pour l'hélium la quantité absorbée, dans les mêmes conditions, est beaucoup plus faible et est environ 1/40 de celle des autres gaz.

Dewar a ensuite étudié l'absorption d'un mélange gazeux, tel que l'air. En saturant d'air un poids déterminé de charbon à la température de -185°, il a ensuite retiré les gaz occlus en les fractionnant et en ayant

⁽³⁹²⁾ MELSENS. An. Ch. Ph. (5)-3-522-1874. — ^(393 a) DEWAR. An. Ch. Ph. (8)-3-5-1904. —
⁽³⁹³⁾ LOWITZ. J. Chem. Ph. Crell. 10-36 et 151-1788. — ⁽³⁹⁴⁾ BUSSY. J. Pharm. Ch. 8-257-1822-
— ⁽³⁹⁵⁾ ESPRIT. J. prakt. Chem. 48-424. — ^(396 a) CHEVALLIER. C. R. 19-1279-1844. —
⁽³⁹⁶⁾ WALKOFF. Jahresb. 920-1861. — ⁽³⁹⁸⁾ HARMS. J. prakt. Chem. 55-475-1852. — ⁽³⁹⁹⁾ COU-
MIER. C. R. 35-104-1852. — ⁽⁴⁰⁰⁾ FILHOL. C. R. 34-247-1852. — ⁽⁴⁰¹⁾ REICHARDT et CUNZE.
Jahresb. 1199-1870; B. Soc. Ch. (2)-13-583-1870. — ⁽⁴⁰²⁾ REINECKE. Stammer's. Jahresb.
Zuckerfab. 233-1878. — ⁽⁴⁰³⁾ BIRNDAUM et BONNASCH. Jahresb. 1125-1875. — ⁽⁴⁰⁴⁾ VENTZKE.

soin de laisser la température s'élever très lentement. L'analyse des litres de gaz successivement recueillis a fourni les nombres suivants :

1 ^{er} litre.	18,5	pour 100 d'oxygène.
2 ^e —	30,6	—
3 ^e —	53	—
4 ^e —	72	—
5 ^e —	79	—
6 ^e —	84	—

On peut donc rapidement extraire de l'atmosphère un gaz riche en oxygène par l'action de l'air sur le charbon de bois à très basse température. En faisant absorber de l'air d'un gazomètre par du charbon de bois placé dans des tubes refroidis dans l'air liquide, et en observant à l'aide du spectroscopie le spectre obtenu en reliant cet appareil avec un tube à électrode permettant de produire des décharges électriques dans ce gaz raréfié, Dewar a pu constater la disparition successive du spectre de

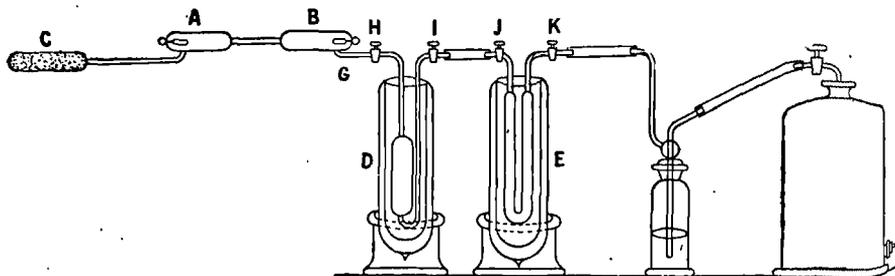


Fig. 18.

l'oxygène, de l'azote et de l'air (fig. 18). Par l'absorption de nouvelles quantités d'air, il restait alors un faible résidu des gaz plus volatils et on pouvait obtenir le spectre de l'hélium et du néon (Dewar) ^(392 à 440).

2^o ABSORPTION DES SELS ET DES MATIÈRES COLORANTES. — Les charbons amorphes, en présence de solutions salines ou de solutions colorées, ont la propriété de fixer des proportions variables des substances salines dissoutes ou de matières colorantes. Ce pouvoir absorbant appartient surtout au noir animal, qui est d'ailleurs spécialement fabriqué pour les applications qui découlent de cette propriété. L'une des plus importantes, parmi ces applications, est la décoloration des jus sucrés.

Le pouvoir absorbant du noir animal a fait l'objet des recherches de nombreux auteurs ^(395 a). On doit à Graham une étude comparée du pouvoir absorbant de divers carbones. Ses observations sont résumées dans le tableau suivant, le pouvoir absorbant du noir ordinaire étant pris comme unité.

Jahresb. 323-1852; J. prakt. Chem. 57-332-1852. — ⁽⁴⁰⁶⁾ GRAHAM et HOFMANN. Jahresb. 742-1882; J. Chem. Soc. 5-235-1867. — ⁽⁴⁰⁶⁾ GAWALOWSKI. Polyt. J. Dingler 204-258-1872. — ⁽⁴⁰⁷⁾ WEPFEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 55-241-1845; 59-354-1846. — ^(407 a) PAYEN. An.

NATURE DU CARBONE	POUVOIR DISSOLVANT	POUVOIR DISSOLVANT
	POUR L'INDIGO	POUR LE SIROP DE SUCRE
Sang calciné avec le carbonate de potassium . . .	5,0	20,0
Blanc d'œuf	34,0	15,5
Gluten	10,6	8,8
Colle forte	36,0	15,5
Noir de fumée	15,2	10,6
Sang calciné avec le phosphate de calcium . . .	12,0	10,0
Huile	2,0	1,9
Sang calciné avec la chaux	18,0	11,0
Charbon de l'acétate de potassium	5,6	4,4
Charbon de l'acétate de sodium	12,0	8,8
Noir animal lavé aux acides et calciné avec de la potasse	45,0	20,0
Noir animal lavé aux acides	1,87	1,6
Noir animal ordinaire	1,0	1,0
Noir de fumée	4,0	3,3

Le pouvoir absorbant est donc essentiellement variable et la nature des matières minérales qui accompagnent un carbone amorphe a une influence notable sur cette propriété. La porosité qui en résulte peut être aussi l'un des principaux facteurs de cette réaction.

Quant à la façon dont sont retenues les matières colorantes ou les substances salines, les faits observés jusqu'ici montrent que l'on se trouve en présence de phénomènes très complexes (^{407 a}, ^{407 b} et ^{407 c}). Il n'y a pas seulement fixation, mais souvent aussi altération des matières absorbées. C'est ainsi que les solutions ferriques sont décolorées par réduction (Heintz) (⁴⁰⁸). L'absorption des sels est souvent accompagnée de décomposition ainsi que Birnbaum et Bonnasch (⁴⁰⁵) l'ont observé pour les sels ammoniacaux. La fixation des matières organiques est fréquemment accompagnée d'oxydation, et, selon Cazeneuve (⁴³⁵), à côté de la fixation mécanique des couleurs, il y a lieu de tenir compte du rôle de l'oxygène

Ch. Ph. (2)-**21-215-1822**. — (^{407 b}) DUPOUY. Pharm. Centr. Hal. **38-705-1897** et Répert. Pharm. 596-1897. — (^{407 c}) PELLET. An. Ch. Ph. (5)-**28-89-1880**. — (⁴⁰⁸) HEINTZ. An. Chem. Pharm. Lieb. **187-127-1877**. — (⁴⁰⁹) BODENBERGER. Stammer's. Jahresh. Zuckerfab. **239-1870**. — (⁴¹⁰) FOL. Inst. **423-1855**. — (⁴¹¹) MORIDE. C. R. **41-605-1855**. — (⁴¹²) DECHARME. An. Ch. Ph. (5)-**3-248-1874**. — (⁴¹³) KÖNIG. Chem. N. **45-215-1882**. — (⁴¹⁴) ANTHON. Jahresh. **2270-1874**; **919-1861**. — (⁴¹⁵) STENHOUSE. Jahresh. **217-1873**; J. Chem. Soc. **14-175-1879**. — (⁴¹⁶) STANFORD. J. Chem. Soc. (2)-**11-14-1873**. — (⁴¹⁷) STAMMER. Jahresh. **920-1861**; **959-1868**; **937-1867**. — (⁴¹⁸) BRIMMEYR. Jahresh. **958-1867**. — (⁴¹⁹) FRAZER SMITH. Chem. N. **33-100-1876**. — (⁴²¹) SCHULZ. Polyt. J. Dingler. **188-314-1868**. — (⁴²²) WIDEL. Ber. Chem. Gesell. **220-1874**. — (⁴²³) GUTHÉ. J. prakt. Chem. **55-474-1852**. — (⁴²⁴) WALLACE. Am. Chem. J. **139** et **184-1870**. — (⁴²⁵) LEPLAY et CUISINIER. C. R. **54-270-1862**. — (⁴²⁶) RENNER. Jahresh. **683-1862**. — (⁴²⁷) MELSENS. C. R. **79-375-1874**; Chem. N. **30-165-1874**; B. Ac. Belg. (2)-**38-1874**. — (⁴²⁸) EISEFELD et THUMB. Jahresh. **1028-1872**. — (⁴²⁹) KRIEGER. Jahresh. **1142-1877**. — (⁴³⁰) KNAPP. Jahresh. **1027-1872**. — (⁴³¹) THUMB. Stammer's Jahresh. Zuckerfab. **162-1881**. — (⁴³²) KLETZINSKY. Jahresh. **1873**. — (⁴³³) B. Soc. Ch. (2)-**8-453-1867**. — (⁴³⁴) TH. PILTER. Jahresh. **1117-1878**. — (⁴³⁵) CAZENEUVE. C. R. **110-788-1890**. — (⁴³⁶) DA-

condensé dans les pores du charbon, dans un état comparable à l'ozone et doué d'une grande activité. Ce rôle du carbone poreux s'observe dans une foule de circonstances et donne lieu à des phénomènes de catalyse dont beaucoup ont reçu des applications. Le chlore, condensé dans le charbon de bois, est plus actif que le chlore gazeux. On peut rappeler, à ce sujet, les chlorurations et aussi les bromurations de composés organiques réalisés par Damoiseau⁽⁴³⁶⁾ en présence de charbon poreux (sang calciné avec du carbonate de potassium). Le chlore, mélangé d'oxyde de carbone, réagissant sur le phosphate de calcium du noir animal, donne, à 530-540°, de l'oxychlorure de phosphore (Riban)⁽⁴³⁷⁾. A la température ordinaire, il se forme de l'oxychlorure de carbone (Paterno)⁽⁴³⁸⁾. Citons encore, comme exemple, les phénomènes d'oxydation des alcools et autres dérivés organiques en présence des charbons poreux dont quelques-uns sont utilisés comme de véritables procédés de préparation (oxydation des alcools)⁽⁴³⁹⁻⁴⁴⁰⁾.

Spectre du carbone. — Les observations des nombreux auteurs qui ont étudié le spectre du carbone témoignent de grandes divergences (Living et Dewar, Hartley et Adeney, Eder et Valenta)^(441 à 466). Les difficultés que présentait la purification de cet élément ont apporté de notables perturbations dans les observations directes. L'emploi des composés carbonés rend le phénomène souvent complexe et les spectres décrits sont parfois très différents, à cause de la présence des produits d'une décomposition incomplète et surtout de carbures d'hydrogène. Deslandres⁽⁴⁶⁵⁾ a étudié le spectre fourni par du carbone pur provenant des électrodes du four électrique de Moissan. A la température de l'arc, toutes les impuretés sont volatilisées et le graphite de l'extrémité des électrodes ne renferme que des traces de calcium. Le spectre, ainsi obtenu, contient beaucoup moins de raies que les spectres similaires produits antérieurement. Deslandres a indiqué comme longueur d'onde les chiffres suivants :

INTENSITÉS	LONGUEURS D'ONDE	INTENSITÉS	LONGUEURS D'ONDE
8	426,70	8	285,64
5	592,17	4	274,75
4	591,97	3	264,12
2	516,85	8	251,19
1	516,57	8	250,79
2	299,54	10	247,88
1	296,77	8	229,70
8	285,75		

MOISEAU. C. R. 83-60-1876. — (437) RIBAN. C. R. 95-1160-1882. — (438) PATERNO. Gazzet. ch. ital. 8-233-1878. — (439) HIRN. C. R. 106-1784-1888. — (440) TRILLAT. Thèse de l'Université de Paris, Naud, 1901. — (441) MASSON. An. Ch. Ph. (3)-31-302-1851; 45-597-1855. — (442) SWAN. Phil. Trans. Edinb. 21-411-1856. — (443) PLUCKER et HITTORF. Phil. Trans. 155-1-1865. — (444) MORREN. An. Ch. Ph. (4)-316-1865. — (445) ATTFIELD. Phil. Trans. 221-1862. — (446) WATTS. An. Ch. Ph. (4)-18-486-1869; Ph. Mag. (4)-38-249-1869; Jahresh. 181-1870 et 167-1871. — (447) LIELEGG. Ph. Mag. (4)-37-208-1868; J. prakt.

Chaleur de transformation des diverses variétés de carbone. — Les chaleurs de transformation des diverses variétés de carbone ont été déterminées par Berthelot et Petit ⁽⁴⁷⁷⁾ :

C amorphe changé en C diamant	+	3340 ^{cal.}	
C graphite	—	C	— + 500 ^{cal.}
C amorphe	—	C graphite	+ 2840 ^{cal.}

Chaleur de combustion des diverses variétés de carbone. — La chaleur de combustion du carbone a été déterminée par divers auteurs ^(460 à 481). L'évaluation rigoureuse de cette quantité de chaleur a une importance considérable en thermochimie; aussi les divers expérimentateurs ont-ils cherché à éliminer autant que possible les causes d'erreur. Il convient de citer particulièrement les expériences de Favre et Silbermann ⁽⁴⁷³⁾, et celles de Berthelot et Petit ⁽⁴⁷⁷⁾ :

C diamant	+	O ² gaz	=	C O ² gaz	+	94310 ^{cal.}		C O ² dissous	+	99910 ^{cal.}
C graphite	+	—		—	+	94810 ^{cal.}		—	+	100410 ^{cal.}
C amorphe	+	—		—	+	97650 ^{cal.}		—	+	103250 ^{cal.}

Propriétés chimiques. — Action sur les métalloïdes. — Le carbone s'unit à l'hydrogène, sous l'action de l'arc électrique, en donnant de l'acétylène (Berthelot) ^(481 a). Jerdan a reconnu qu'une petite quantité de méthane se formait en même temps que l'acétylène. Cette étude de la production du méthane a été poursuivie par Jerdan et Bone ⁽⁴⁸²⁾. (Voy. ce *Traité*, t. 1, p. 54.)

Les diverses variétés de carbone se combinent toutes au fluor : les variétés amorphes, préparées à basse température, réagissent à froid, le graphite brûle au-dessous du rouge et le diamant vers 700°. Dans ces réactions, il se forme principalement du tétrafluorure de carbone (Moissan) ^(481 b). L'union directe du chlore et du carbone a été réalisée par Werner von Bolton ^(482 a) en faisant jaillir l'arc dans une atmosphère de

Chem. **103**-507-1868. — ⁽⁴⁴⁸⁾ ANGSTRÖM. C. R. **73**-568-1871; An. Ph. Chem. Pogg. **144**-500 et 520-1872. — ^(448 a) WÜLLNER. An. Ch. Ph. (4)-**16**-495-1869; **18**-483-1869; **26**-258-1872; An. Ph. Chem. Pogg. **144**-481-1872. — ⁽⁴⁴⁹⁾ BERTHELOT et RICHARD. An. Ch. Ph. (4)-**18**-192-1869. — ⁽⁴⁶⁰⁾ SALET. An. Ch. Ph. (4)-**28**-60-1875. — ⁽⁴⁸¹⁾ ROSCOE. Proc. Phil. Soc. Manchester. — ⁽⁴⁶²⁾ HUGGINS. C. R. **93**-26-1881. — ⁽⁴⁶³⁾ THOLLON. C. R. **92**-1481-1881. — ⁽⁴³⁴⁾ LIVEING et DEWAR. Proc. Roy. Soc. **30**-400-1880; **34**-122-1883. — ⁽⁴⁶⁸⁾ BERTHELOT. C. R. **93**-27-1881. — ⁽⁴⁶⁶⁾ LUCAS. C. R. **100**-1454-1885. — ⁽⁴⁶⁷⁾ DANIELL. C. R. **17**-98-1845. — ⁽⁴⁶⁸⁾ LOCKYER. Proc. Roy. Soc. **30**-461-1880. — ⁽⁴⁶⁹⁾ HARTLEY. J. Chem. Soc. **41**-84-1882. — ⁽⁴⁶⁰⁾ FRÉVEZ. B. Ac. Belg. (3)-**14**-100-1887. — ⁽⁴⁶¹⁾ VOGEL. Chem. Centr. Bl. **993**-1888. — ⁽⁴⁶²⁾ EDER et VALENTA. Chem. Centr. Bl. 765-1893. — ⁽⁴⁶³⁾ H. DESLANDRES. C. R. 120-1259-1895. — ⁽⁴⁶⁴⁾ TROWBRIDGE. Ph. Mag. (5)-**41**-450-1896. — ⁽⁴⁶⁵⁾ DE GRAMONT. B. Soc. Ch. (3)-**19**-548-1898. — ⁽⁴⁶⁶⁾ KING. J. Univers. Chicago **14**-323-1901. — ⁽⁴⁶⁷⁾ NICHOLS. Proc. Am. Ac. Boston **37**-75-1901. — ⁽⁴⁶⁸⁾ HEBERT. Ph. Mag. (6)-**4**-202-1902. — ⁽⁴⁶⁹⁾ LAVOISIER et LAPLACE. Œuvres de Lavoisier **2**-283. — ⁽⁴⁷⁰⁾ DESPRETZ. An. Ch. Ph. (2)-**37**-180 et 182-1828. — ⁽⁴⁷¹⁾ DULONG. C. R. **7**-871-1838. — ⁽⁴⁷²⁾ GRASSI. J. prakt. Chem. **36**-193-1845. — ⁽⁴⁷³⁾ FAVRE et SILBERMANN. An. Ch. Ph. (3)-**34**-403-1852. — ⁽⁴⁷⁴⁾ ANDREWS. Ph. Mag. (3)-**32**-321 et 426-1848. — ⁽⁴⁷⁵⁾ OSTWALD. Lehrbuch. **2**-I-472. — ⁽⁴⁷⁶⁾ THOMSEN. Thermochem. Untersuchung 1882-1886. — ⁽⁴⁷⁷⁾ BERTHELOT et PETIT. An. Ch. Ph. (6)-**18**-80-1889; C. R. **108**-1144-1889. — ⁽⁴⁷⁸⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**13**-12-1878. — ⁽⁴⁷⁹⁾ BERTHELOT et VIEILLE. An. Ch. Ph. (6)-**6**-546-1885. — ⁽⁴⁸⁰⁾ EBELMEN. C. R. **11**-346-1840; An. Ch. Ph. (2)-**74**-442-1840. — ⁽⁴⁸¹⁾ BOILLOT. C. R. **97**-490-1885. — ^(481 a) BERTHELOT. C. R. **54**-640 et 1042-1862. — ^(481 b) MOISSAN. C. R. **90**-276-1890. — ^(481 c) LANGLOIS. C. R. **113**-767-1891. — ⁽⁴⁸²⁾ BONE et JERDAN. J. Chem. Soc. **79**-1042-1901. — ^(482 a) WERNER VON BOLTON. Zeit. Elektr. **8**-165-1902 et **9**-209-1903. —

chlore sec. Il se produit de l'éthane hexachloré C^2Cl^6 et de l'hexachlorobenzène C^6Cl^6 . Antérieurement, Lorenz^(482 b-c) avait obtenu de petites quantités d'hexachlorobenzène, en faisant passer un courant de chlore sur un mélange d'anhydride borique et de charbon. En opérant avec du chlore sec et en faisant jaillir l'arc entre des électrodes de carbone pur, Berthelot n'a obtenu aucune combinaison^(481 a). En présence d'eau, le chlore donne, avec le charbon, de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique. Le brome et l'iode sont sans action sur le carbone.

Nous avons vu que les diverses variétés de carbone s'unissent toutes à l'oxygène, mais à des températures fort différentes. Le carbone, le graphite et les carbones amorphes, préparés à haute température, ne brûlent dans ce gaz qu'au rouge, tandis que les carbones amorphes très divisés et qui ont été peu calcinés, peuvent donner lieu à des combustions lentes à des températures peu supérieures à 100° (Moissan). Le charbon de bois, très divisé, abandonné en grandes masses à l'air, peut s'enflammer spontanément (Aubert)^(483 d).

Le soufre fournit, au rouge, du sulfure de carbone avec les variétés du carbone amorphe, le sélénium s'unit aussi directement au carbone.

Les métalloïdes de la famille de l'azote ne se combinent pas au carbone. L'azote, au rouge en présence d'une base alcaline ou alcalino-terreuse, donne un cyanure. Le carbone et l'azote ne fournissent pas de combinaison sous l'action de l'arc électrique (Berthelot)^(481 a).

Le bore, à la température du four électrique, réagit sur le carbone en se transformant en borure Bo^6C .

Le carbone s'unit directement au silicium à haute température pour donner le siliciure de carbone SiC . Ce composé prend naissance par l'union directe des éléments et il cristallise par volatilisation au four électrique. Il se produit aussi à l'état cristallisé lorsque l'on fait réagir le silicium sur le carbone en présence d'un métal susceptible de dissoudre le composé formé (Moissan)⁽⁴⁸⁵⁾.

Le carbone se combine aussi directement avec le titane et le zirconium avec lesquels il donne les carbures C^2Ti et C^2Zr (Moissan)⁽⁴⁸⁴⁾. L'étain est sans action sur le carbone.

Action sur les métaux. — Le carbone ne s'unit pas directement aux métaux alcalins avec lesquels il fournit des carbures de la forme C^2M' par voie indirecte. Le lithium cependant réagit sur le carbone avec dégagement de chaleur et fournit C^2Li^2 [Moissan⁽⁴⁸⁵⁾, Guntz⁽⁴⁸⁶⁾].

Les métaux alcalino-terreux s'y combinent vraisemblablement; toutefois l'étude de l'union directe du carbone avec le métal n'a été faite que pour le calcium. Les carbures sont de la forme C^2M . Comme les carbures des métaux alcalins, ils décomposent l'eau en donnant un hydrate métallique et de l'acétylène (Moissan).

^(482 b) LORENZ. Zeit. Elektr. 8-205-1902. — ^(482 c) LORENZ. Z. anorg. Chem. 10-74-1895 et MAUMANN et TAYLOR. Ber. Chem. Gesell. 30-347-1897. — ^(483 d) AUBERT. An. Ch. Ph. (2)-45-75-1850. — ⁽⁴⁸⁵⁾ MOISSAN. C. R. 117-425-1893. — ⁽⁴⁸⁶⁾ MOISSAN. Le four électrique. Paris:

Les oxydes des métaux des terres rares fournissent, par réduction, des carbures de formules comparables à celles des carbures alcalino-terreux; mais l'action directe du métal sur le carbone n'a pas été étudiée.

Le glucinium se combine directement au carbone et donne le composé C^2Gl^2 , décomposable par l'eau, avec production de méthane et de glucine hydratée (Lebeau) ⁽⁴⁸⁷⁾.

Le magnésium paraît donner des traces d'un acétylure dissociable à haute température (Berthelot). Le zinc et le cadmium sont sans action.

L'aluminium fondu, chauffé au four électrique, fournit un carbure C^3Al^4 qui se dissout dans l'excès de métal où il cristallise par refroidissement en belles lamelles jaunes décomposables lentement par l'eau en donnant du méthane pur (Moissan) ⁽⁴⁸⁸⁾.

Le cobalt et le nickel dissolvent le carbone, mais ne fournissent pas de combinaison stable après refroidissement des métaux fondus. Le carbone se retrouve dans la masse à l'état de graphite.

Le fer et les métaux voisins donnent des carbures sans action sur l'eau, et même parfois peu attaquables par les acides. Le manganèse et l'uranium seuls fournissent des carbures décomposables par l'eau. Le carbure du premier de ces métaux a pour formule Mn^3C (Troost et Hautefeuille) et il réagit sur l'eau en produisant de l'oxyde de manganèse hydraté et un mélange gazeux formé de volumes égaux de méthane et d'hydrogène (Moissan) ⁽⁴⁸⁹⁾. Avec le carbure d'uranium, l'eau réagit d'une façon plus complexe et donne naissance à un mélange de carbures d'hydrogène, solides, liquides et gazeux.

Le thallium, le plomb, le cuivre, le mercure ne dissolvent pas sensiblement de carbone. L'or et l'argent en dissolvent de petites quantités à leur point d'ébullition sans s'y combiner.

Le platine et les métaux de la mine de platine dissolvent une plus grande quantité de carbone qu'ils abandonnent au moment de leur solidification sous forme de graphite.

L'étude des carbures métalliques constitue maintenant un chapitre important de la chimie des métaux. Moissan, après ses recherches, a pu grouper ces carbures de la façon suivante :

CARBURES NON DÉCOMPOSABLES PAR L'EAU.

Fe^3C	Carbure de fer.
Cr^3C^2	— de chrome.
Cr^4C	—
Mo^2C	— de molybdène.
Tu^2C	— de tungstène.

1897. — ⁽⁴⁸⁵⁾ MOISSAN. C. R. 122-362-1896. — ⁽⁴⁸⁶⁾ GUNTZ. C. R. 123-1275-1896. — ⁽⁴⁸⁷⁾ LE BEAU. An. Ch. Ph. (7)-16-457-1899. — ⁽⁴⁸⁸⁾ MOISSAN. C. R. 119-16-1894. — ⁽⁴⁸⁹⁾ MOISSAN. C. R. 122-422-1896. — ^(489 a) SIDNEY MARSDEN. An. Ph. Ch. (5)-26-286-1882. — ⁽⁴⁹⁰⁾ LIEBIG et REDTENBACHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 38-115-1841. — ⁽⁴⁹¹⁾ STRECKER. An. Chem. Pharm. Lieb. 59-280-1846. — ⁽⁴⁹²⁾ MARIIGNAC. An. Chem. Pharm. Lieb. 59-287-1846. — ⁽⁴⁹³⁾ HARRIS. J. Am. Chem. Soc. 18-900-1896. — ⁽⁴⁹⁴⁾ DUMAS et STAS. An. Ch. Ph. (5)-1-1-1841; C. R. 11-

CARBURES DÉCOMPOSABLES PAR L'EAU FROIDE.		GAZ PRODUITS.
Ca ² C ² . . .	Carbure de césium.	Acétylène.
Ru ² C ² . . .	— de rubidium.	
K ² C ² . . .	— de potassium.	
Na ² C ² . . .	— de sodium.	
Li ² C ² . . .	— de lithium.	
Ca C ² . . .	— de calcium.	
St C ² . . .	— de strontium.	
Ba C ² . . .	— de baryum.	
Ce C ² . . .	— de cérium.	
La C ² . . .	— de lanthane.	
Pr C ² . . .	— de praséodyme.	Mélange de carbures liquides, solides et gazeux.
Nd C ² . . .	— de néodyme.	
Sm C ² . . .	— de samarium.	
Y C ² . . .	— d'yttrium.	
Th C ² . . .	— de thorium.	
Gl ² C . . .	— de glucinium.	Méthane.
Al ⁴ C ² . . .	— d'aluminium.	
Mn ⁵ C . . .	— de manganèse.	C II ⁴ + II ² .
Ur ² C ² . . .	— d'uranium.	Mélange de carbures liquides, solides et gazeux.

La plupart de ces carbures métalliques se forment aisément par la réduction des oxydes correspondants par le charbon. Le rôle réducteur du carbone vis-à-vis de ces composés est aujourd'hui entièrement généralisé. Le carbone peut, en outre, s'unir aux métaux pour donner des produits plus ou moins carburés, dans lesquels existe un excès de métal et que l'on désigne sous le nom de fontes. La diffusion du carbone dans les métaux peut avoir lieu à des températures bien inférieures à leur point de fusion. Cette diffusion du carbone a été observée dans des corps non métalliques et sans action chimique sur ce métalloïde, tels que la porcelaine (Marsden) ^(489 a).

Poids atomique. — La détermination du poids atomique du carbone a donné lieu à une quantité considérable de travaux. Clarke, à qui l'on doit un travail critique des plus importants sur le calcul des poids atomiques, considère que les déterminations antérieures à 1840, c'est-à-dire antérieures aux recherches de Dumas, doivent être rejetées. Les méthodes, qui ont fourni les résultats les plus rigoureux, sont les suivantes :

1° Analyse des sels organiques d'argent.

2° Détermination du poids d'anhydride carbonique fourni par la combustion d'un poids connu de carbone.

3° Combustion de l'oxyde de carbone.

4° Densité de l'oxyde de carbone.

La première méthode a été utilisée, dès 1841, par Liebig et Redtenbacher ⁽⁴⁹⁰⁾ qui firent l'analyse des acétate, tartrate, racémate et malate d'argent. Ils obtinrent des valeurs comprises entre 11,959 et 11,972. Strecker ⁽⁴⁹¹⁾, en se servant des données de ces savants, refit le calcul du poids atomique d'une façon plus rigoureuse et obtint le nombre 12,066 pour $\theta = 16$. Des déterminations nouvelles furent faites ensuite par

991 et 1008-1841. — ⁽⁴⁹³⁾ ERDMANN et MARCHAND, J. prakt. Chem. 23-159-1841. — ⁽⁴⁹²⁾ ROSCOE.

Marignac⁽⁴⁹³⁾, puis plus récemment par Hardin⁽⁴⁹⁵⁾ sur l'acétate d'argent.

Parmi les auteurs qui ont suivi la deuxième méthode se placent en première ligne, Dumas et Stas⁽⁴⁹⁴⁾ (1840) qui poursuivirent la combustion de divers graphites purifiés et de plusieurs variétés de diamant, dans des expériences d'une grande précision qui sont restées comme des modèles dans ce genre de recherches. En 1841 Erdmann et Marchand⁽⁴⁹⁶⁾, dans des expériences du même ordre, obtinrent des résultats très voisins. Pour $O = 100$ Dumas et Stas avaient trouvé pour la combustion du diamant 75,005 et 74,982 pour celle du graphite. Les nombres d'Erdmann et Marchand sont compris entre 74,84 et 75,19 pour le diamant et 75,05 et 75,18 pour le graphite. La combustion du diamant fut encore répétée dans la suite par Sir Henry Roscoe⁽⁴⁹⁶⁾, Friedel⁽⁴⁹⁷⁾ et Van der Plaats⁽⁴⁹⁸⁾.

En 1849, Stas adopta un autre mode de détermination qui consistait à brûler de l'oxyde de carbone par son passage sur un poids connu d'oxyde de cuivre porté au rouge. On pesait le résidu métallique et l'anhydride carbonique produit⁽⁴⁹⁹⁾.

Enfin Clarke⁽⁵⁰⁰⁾, en se servant des données de Leduc⁽⁵⁰¹⁾ sur la densité de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, obtint pour poids atomique du carbone 11,957. Leduc⁽⁵⁰¹⁾ avait trouvé $C = 11,913$.

Comme moyenne générale de toutes les déterminations qui ont été publiées, Clarke a obtenu $C = 11,920 \pm 0,0004$ pour $O = 15,879$ ou $C = 12,011$ pour $O = 16$. En 1898 Daniel Berthelot⁽⁵⁰²⁾, par le calcul des densités, a trouvé 12,005. Le chiffre adopté actuellement, par la Commission internationale des poids atomiques, est 12.

Équivalent électrochimique. — Nous ne faisons qu'indiquer les recherches de Coehn⁽⁵⁰³⁾, de Vogel⁽⁵⁰⁴⁾ et de Pease⁽⁵⁰⁵⁾ sur la détermination de l'équivalent électrochimique du carbone. Les nombres trouvés varient de 3 à 3,5.

Valence. — Le carbone est un élément divalent et tétravalent. Il est divalent dans l'oxyde de carbone et dans certains composés organiques. Le plus souvent il est tétravalent. Dans ce cas, on admet : 1° que les quatre valences sont équivalentes; 2° qu'elles sont réparties dans l'espace suivant trois dimensions en agissant dans le sens des axes d'un tétraèdre; 3° que les atomes de carbone peuvent se souder les uns aux autres, par une ou plusieurs valences, pour donner ce que l'on appelle une chaîne. Ces chaînes peuvent se fermer et donner des cycles. Le nombre des atomes de carbone reliés les uns aux autres peut donc être très grand et représenter des molécules complexes. Ces conceptions développées par Kékulé ont été le point de départ des doctrines modernes de la chimie organique⁽⁵⁰⁶⁾.

An. Ch. Ph. (5) **26**-156-1882; Z. anal. Chem. **22**-306-1885; C. R. **94**-1180-1882. — (497) FRIEDEL. B. Soc. Ch. **42**-100-1884. — (498) VAN DER PLAATS. C. R. **100**-52-1885. — (499) STAS. B. Ac. Belg. (1)-31-1849. — (500) CLARKE. Recalculatum of the atomic Weights, 1897. — (501) LEDUC. C. R. **115**-1072-1892. — (502) DANIEL BERTHELOT. C. R. **126**-1501-1898. — (503) COEHN. Zeit. elektr. **2**-541 et 616-1896. — (504) VOGEL. Zeit. elektr. **2**-581-1896. — (505) PEASE

Conclusions. — En résumé, nous pouvons passer aujourd'hui de l'une à l'autre des différentes variétés de carbone. Nous avons démontré précédemment, par l'expérience, que le carbone peut être comparé à l'arsenic; que, dans le vide, comme à la pression ordinaire, il passe de l'état solide à l'état gazeux sans prendre la forme liquide. Lorsque le carbone gazeux reprend l'état solide, il fournit toujours du graphite⁽³⁰⁷⁾.

A la pression ordinaire, une variété quelconque de carbone amorphe, sous l'action d'une élévation de température suffisante, se polymérise et atteint un état stable dans lequel ses propriétés deviennent fixes. C'est le graphite. A la même température, sans passer par l'état liquide, le diamant est ramené, lui aussi, à la forme graphite.

Nous estimons cependant que le carbone peut être amené à l'état liquide, mais ce phénomène ne se produit que sous l'action de pressions très fortes. Dans le cas de grandes pressions, comme nos expériences précédentes l'ont établi, la densité du carbone augmente, et l'on obtient le diamant. Nous avons pu préparer, dans nos culots de fer refroidis dans le plomb, de petits diamants présentant l'apparence d'une goutte allongée, telle qu'on en rencontre parfois dans la nature. On sait, en effet, que l'on trouve au Cap, comme au Brésil, des diamants qui ne possèdent aucune trace de cristallisation visible, et qui ont des formes arrondies comme celles que peut prendre un liquide maintenu au milieu d'une masse pâteuse.

S'il était besoin d'un nouvel exemple sur ce point, nous rappellerions la forme des diamants microscopiques que nous avons découverts dans la Terre bleue du Cap (fig. 5 et 7) et celle du diamant plus gros de la figure 15 A.

Le carbone, sous pression, peut donc prendre l'état liquide; il devient transparent, sa densité augmente et il peut alors se solidifier, soit en cristallisant, soit en prenant une forme arrondie et amorphe. Une impureté, une trace d'un corps du système cubique, peuvent amener facilement une cristallisation régulière ou un enchevêtrement de cristaux tourmentés. Si la pression est un peu plus faible, le diamant est souillé de parcelles de carbone qui conservent leur couleur noire; on prépare ainsi le diamant à crapauds. Enfin si cette pression est moins forte encore, on n'obtient plus que du diamant noir plus ou moins mal cristallisé, du carbon, dont la densité peut être plus faible que celle du diamant.

Toutes ces variétés différentes de diamant : octaèdres à faces courbes, cubes, fragments à cristallisation confuse, cristaux se brisant à la longue, gouttes, diamants à crapauds, carbon ont été reproduites dans nos recherches; elles viennent justifier les idées théoriques que nous émettons sur la liquéfaction du carbone.

HENRI MOISSAN,

Membre de l'Institut,
Professeur à l'Université de Paris.

J. of phys. Chem. 4-38-1900. — (306) J. U. NEF. J. amer. Chem. Society. 26-1549-1904. — (307) MOISSAN. C. R. 119-776-1894.

COMPOSÉS DU CARBONE

TÉTRAFLUORURE DE CARBONE $CF_4 = 88$ (C : 13,65; F : 86,37)

PRÉPARATIONS ET FORMATIONS. — Ce composé gazeux, obtenu pour la première fois par Moissan, peut se préparer : 1° par action du fluorure d'argent sur le tétrachlorure de carbone (Moissan)⁽¹⁾; le premier composé est placé dans un tube en U en laiton portant deux tubes latéraux permettant l'entrée des vapeurs de tétrachlorure de carbone et la sortie des vapeurs de tétrafluorure. Le tube à fluorure d'argent est chauffé vers 195-220°. A la suite du tube de dégagement est un petit serpentín refroidi à - 25° dans lequel le tétrachlorure de carbone entraîné se liquéfie et est ramené sur le fluorure d'argent. Le gaz séjourne ensuite sur du caoutchouc sec qui retient les dernières traces de tétrachlorure; le gaz obtenu renferme encore une certaine quantité d'un fluorure de carbone plus dense; on le purifie par dissolution dans l'alcool absolu et on le régénère en faisant bouillir la solution. Chabrié a réalisé cette réaction à 200° dans un tube de verre de Bohême scellé⁽²⁾; 2° par action du fluor sur les diverses variétés de carbone (Moissan)⁽¹⁾; 3° par action du fluor sur le chloroforme, sur le tétrachlorure de carbone et sur le formène (Moissan)⁽¹⁾; 4° par action du carbone sur le pentafluorure d'iode (Moissan)⁽¹⁾.

PROPRIÉTÉS. — Gaz, liquide à - 15° à la pression ordinaire et à + 20° sous 4 atmosphères, de densité 5,09, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et surtout dans l'alcool anhydre, absorbable par une solution alcoolique de potasse. Chauffé dans une cloche courbe au contact du verre, il donne du fluorure de silicium et de l'acide carbonique. Le sodium le décompose en se transformant en fluorure et en donnant un dépôt de charbon; il est décomposé par la potasse alcoolique (Moissan). L'hydrate de tétrafluorure de carbone préparé par Villard⁽³⁾ est stable jusqu'à + 20°, 4.

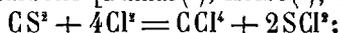
Bifluorure de carbone. — Ce composé gazeux se produit dans l'action du chlorure C^2Cl^4 sur le fluorure d'argent. Sa densité est de 5,45 (Chabrié)⁽⁴⁾. L'hydrate de bifluorure est stable jusqu'à + 10°, 5 (Villard)⁽³⁾.

TÉTRACHLORURE DE CARBONE $CCl_4 = 153,8$ (C : 7,80; Cl : 92,20)

Ce composé a été préparé en 1839 par Regnault⁽⁵⁾. Il se forme par

⁽¹⁾ MOISSAN. C. R. 110-276 et 951-1890; B. Soc. Ch. (5)-3-242; 29-8. — ⁽²⁾ CHABRIÉ. C. R. 110-279-1890; B. Soc. Ch. (5)-3-241. — ⁽³⁾ VILLARD. C. R. 111-502-1890. — ⁽⁴⁾ CHABRIÉ.

l'action du chlore ou de différents agents chlorurants sur divers composés carbonés. C'est ainsi qu'on l'obtient en faisant agir le chlore sur le chloroforme au soleil (Regnault)⁽⁵⁾ : $\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{CCl}_4$; ou par la réaction du chlore sur le sulfure de méthyle (Riche)⁽⁶⁾, sur l'éthylène et sur le sulfure de carbone [Dumas⁽⁷⁾, Kolbe⁽⁸⁾, Geuther⁽⁹⁾]



en chauffant du chloroforme avec du chlorure d'iode (Friedel et Silva)⁽¹⁰⁾; du sulfure de carbone avec du perchlorure de phosphore (Rathke)⁽¹¹⁾ ou avec du perchlorure d'antimoine (Hofmann)⁽¹²⁾; du chloroforme avec du perchlorure d'antimoine (Lössner)⁽¹³⁾; par l'action du chlorure d'aluminium sur du perchloroformiate de méthyle CClOCCl_2 (Hentschel)⁽¹⁴⁾; par un courant de chlore dans une solution sulfocarbonique de brome ou d'iode [Müller et Crumps, Weber, Morel^(15 à 17)]; par l'action du chlore sur le sulfure de carbone additionné de pentachlorure de molybdène (Aronheim)⁽¹⁸⁾ : $\text{CS}_2 + 6\text{Cl} = \text{CCl}_4 + \text{S}_2\text{Cl}_2$; par un courant de chlore sur le sulfure de carbone additionné de chlorure d'aluminium (Mouneyrat)⁽¹⁹⁾; en faisant passer du chlorure de soufre S^2Cl_2 sur du charbon porté au rouge; enfin par l'action de l'hypochlorite et de la soude sur le chloroforme ou l'acétone (Robineau et Rollin)⁽²⁰⁾. Schmitz-Dumont a purifié le tétrachlorure de carbone en le traitant par une solution de potasse dans l'alcool pendant trente minutes à la température de 60°. On lave ensuite par un excès d'eau pour enlever l'alcool, on sèche, puis on distille en présence d'une petite quantité de paraffine.

Villard⁽²²⁾ a indiqué l'existence d'un hydrate qui se détruit à + 14°, au-dessous de 45 atmosphères.

Le tétrachlorure de carbone est un liquide huileux, incolore, non miscible à l'eau, d'une odeur éthérée et agréable, soluble dans l'alcool et l'éther.

Densité	1,6208 à 0° (Pierre) ⁽²³⁾ .
—	1,562 à 12° [Kolbe ⁽⁸⁾ , Riche ()].
—	1,63195 à 0° (Thorpe) ⁽²⁴⁾ .
—	1,5947 à 20° (Haagen) ⁽²⁵⁾ .
Voir aussi : R. Schiff ⁽²⁶⁾ , Linebarger ⁽²⁷⁾ ,	
Point d'ébullition	77° [Kolbe ⁽⁸⁾ , Riche ⁽⁶⁾].
—	78°, 1 sous 748 ^{mm} , 3 (Pierre) ⁽²³⁾ .
—	76°, 47 — 754 ^{mm} , 3 (Thorpe) ⁽²⁴⁾ .
—	75°, 6 à 75°, 7 sous 753 ^{mm} , 7 (R. Schiff) ⁽²⁶⁾ .
Densité de vapeur	5,24 à 5,33 (densité théorique, 5,34).

C. R. 110-281-1890. — ⁽⁵⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-71-577-1839. — ⁽⁶⁾ RICHE. An. Ch. Ph. (3)-43-283-1855. — ⁽⁷⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-73-95-1840. — ⁽⁸⁾ KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 45-41-1843 : 54-146-1845. — ⁽⁹⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 107-212-1858. — ⁽¹⁰⁾ FRIEDEL et SILVA. B. Soc. Ch. (2)-17-557-1872. — ⁽¹¹⁾ RATHKE. Jahresh. Techn. 57-1870. — ⁽¹²⁾ HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 115-264-1860. — ⁽¹³⁾ LÖSSNER. J. prakt. Chem. (2)-13-418-1876. — ⁽¹⁴⁾ HENTSCHEL. J. prakt. Chem. (2)-36-306-1877. — ⁽¹⁵⁾ MÜLLER et CRUMPS. Chem. N. 356-154-1866. — ⁽¹⁶⁾ WEBER. B. Soc. Ch. 7-487-1867. — ⁽¹⁷⁾ MOREL. C. R. 84-1460-1877. — ⁽¹⁸⁾ ARONHEIM. Ber. Chem. Gesell. 1788-1876. — ⁽¹⁹⁾ MOUNEYRAT. B. Soc. Ch. (3)-19-262-1898. — ⁽²⁰⁾ ROBINEAU et ROLLIN. Monit. Scient. 13-341-1871. — ⁽²²⁾ VILLARD. An. Ch. Ph. (7)-11-289-1897. — ⁽²³⁾ PIERRE. An. Ch. Ph. (3)-33-199-1851. — ⁽²⁴⁾ THORPE. J. Chem. Soc. 37-141-1880. — ⁽²⁵⁾ HAAGEN. An. Ph. Chem. Pogg. 131-117-1867. — ⁽²⁶⁾ R. SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 220-95-1883. — ⁽²⁷⁾ LINEBARGER. Am. Chem.

Regnault⁽²⁹⁾, puis Young et Fortey⁽³⁰⁾ ont déterminé les tensions de sa vapeur. Le tétrachlorure de carbone distille, sous une couche d'eau, à une température inférieure à son point d'ébullition (Naumann)⁽³¹⁾.

Température critique	285 ^o ,5 (Pawlewsky) ⁽³²⁾ .
Point de fusion	— 19 ^o ,5 sous 210 atmosphères.
—	0 ^o — 620 —
—	19 ^o ,5 — 1160 (Amagat) ⁽³³⁾ .

Hirn⁽³⁴⁾, puis Thorpe⁽²⁸⁾ ont recherché son coefficient de dilatation et sa chaleur spécifique. Sa conductibilité pour la chaleur est 12,92 par rapport à l'eau (Guthrie)⁽³⁵⁾. Constante de capillarité a^2 : 3,600 à 7^o,4 (Schiff)⁽³⁶⁾. L'indice de réfraction a été étudiée par Haagen⁽³³⁾, Landolt⁽³⁷⁾. Constante diélectrique : 2,18 à 17^o (Drude)⁽³⁸⁾. Chaleur de combustion : $\text{CCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{aq.} = \text{CO}_2 + 4\text{HCl aq.} = 588^{\text{cal}}$ d'où chaleur de formation $4\text{Cl} + \text{C} = \text{CCl}_4 + 542^{\text{cal}}$. [Berthelot et Matignon⁽³⁹⁾, Ostwald⁽⁴⁰⁾, Thomsen⁽⁴¹⁾].

La chaleur décompose le tétrachlorure de carbone au rouge en chlore et en un mélange de trichlorure et de dichlorure. En présence d'hydrogène, il se fait de l'acide chlorhydrique et d'autres chlorures de carbone [Regnault⁽⁴²⁾, Städeler⁽⁴³⁾, Berthelot⁽⁴⁴⁾, Geuther⁽⁴⁵⁾]; sous l'influence d'une température plus élevée, il se produit des carbures (Berthelot)⁽⁴⁴⁾. À 250^o, en présence d'une grande quantité d'eau, on obtient des acides chlorhydrique et carbonique (Goldschmidt)⁽⁴⁶⁾; avec peu d'eau, on obtient de l'oxychlorure de carbone COCl_2 . Chauffé en présence d'argent ou de cuivre, il se forme du sesquichlorure C_2Cl_6 [Goldschmidt, Radziszewski⁽⁴⁶⁻⁴⁷⁾].

Le fluor, à basse température, déplace le chlore d'un excès de tétrachlorure de carbone et donne un mélange de fluorures de carbone gazeux riche en tétrafluorure. Si le fluor est en excès, la réaction se produit avec flamme et est accompagnée d'une violente explosion (Moissan).

La solution aqueuse de potasse n'attaque pas le tétrachlorure; la solution alcoolique donne, à la longue, du chlorure et du carbonate; à 100^o, en vase clos, il se fait de l'éthylène (Berthelot)⁽⁴⁸⁾.

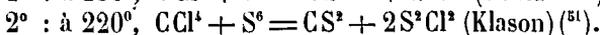
L'amalgame de potassium réduit le tétrachlorure en chloroforme, chlorure de méthyle monochloré et éthylène (Regnault)⁽⁴²⁾. L'iodure d'aluminium donne naissance à de l'iodure de carbone (Gustavson)⁽⁴⁹⁾.



J. 18-441. — (28) THORPE. J. Chem. Soc. 37-199-1880. — (29) REGNAULT. C. R. 50-1063-1860. — (30) YOUNG et FORTEY. J. Chem. Soc. 83-45-68-77-1905. — (31) NAUMANN. Ber. Chem. Gesell. 1819-1877. — (32) PAWLEWSKY. Ber. Chem. Gesell. 16-2633-1883. — (33) AMAGAT. C. R. 105-65-1887. — (34) HIRN. An. Ch. Ph. (4)-10-32-63-90-1867. — (35) GUTHRIE. Ph. Mag. (4)-37-468-1869; Jahresh. 143-1869. — (36) R. SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 223-72-1884. — (37) LANDOLT. Tab. 88-b. — (38) DRUDE. Z. phys. Chem. 23-267-1897. — (39) BERTHELOT et MATIGNON. An. Ch. Ph (6)-23-526-1891. — (40) OSTWALD. Lehrb. 2-175. — (41) THOMSEN. Thermochem. Unders. 2-259; Ber. Chem. Gesell. 15-3001. — (42) REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-71-377-1859. — (43) STÄDELER. Jahresh. 433-1870; An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. 7-168. — (44) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (3)-51-48-1857; 53-69-1857. — (45) GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 107-212-1858. — (46) GOLDSCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 14-928-1881. — (47) RAD-

Cette réaction a été appliquée par Gustavson à la préparation du tétraiodure de carbone.

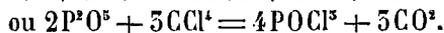
Le soufre donne, avec le tétrachlorure de carbone, les réactions suivantes :



L'hydrogène sulfuré au rouge donne de l'acide chlorhydrique et du sulfochlorure de carbone (Kolbe)⁽⁵²⁾; le pentasulfure de phosphore ne réagit pas, même à 200-220° (Thorpe)⁽⁵³⁾.

Le tétrachlorure de carbone dissout l'anhydride sulfurique et entre à 50 et 60° donne un dégagement régulier d'oxychlorure de carbone [Schützenberger, Armstrong⁽⁵⁴⁻⁵⁵⁾]. $\text{CCl}^4 + 2\text{SO}^5 = \text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2 + \text{COCl}^2$.

L'anhydride phosphorique à 200-220° donne les réactions (Gustavson)^(56 et 56) :



L'hydrure de silicium liquide Si^2H^6 réagit à froid sur le tétrachlorure de carbone, avec explosion, en donnant de l'acide chlorhydrique, du carbone et du silicium amorphes (Moissan et Smiles)^(56 a).

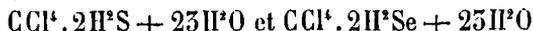
En chauffant en tube scellé à + 80° de l'iodure de bore cristallisé en présence d'un excès de tétrachlorure de carbone bien pur, Moissan a obtenu le tétraiodure de carbone en beaux cristaux rouges^(56 b).



Les oxydes métalliques, alumine et magnésie, se transforment en chlorures par un courant de tétrachlorure de carbone (L. Meyer)⁽⁵⁷⁾.

Hofmann a étudié l'action de la phénylamine et de la triéthylphosphine sur le tétrachlorure de carbone⁽⁵⁸⁾.

Les hydrogènes sulfuré et sélénié fournissent, avec le tétrachlorure de carbone, à la température de + 12°, des cristaux octaédriques répondant aux formules :



(de Forcrand)⁽⁵⁹⁾. Différentes constantes physiques ont été déterminées par Strecker, Dawson, Young et Fortey⁽⁶⁰⁻⁶²⁾.

ZISZEWSKI. Ber. Chem. Gesell. **17**-854. — (58) BERTHELOT. An. Ch. Ph. **109**-118-1889. — (59) GUSTAVSON. Ber. Chem. Gesell. 128-1874 et C. R. **78**-1126-1874. — (60) GUSTAVSON. Jahresh. 259-1871; Jahresh. Techn. 418-1871. — (61) KLASON. Ber. Chem. Gesell. **20**-2595-1887. — (62) KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. **45**-41; **54**-146. — (63) THORPE. J. Chem. Soc. (2)-**10**-455-1872. — (64) SCHÜTZENBERGER. B. Soc. Ch. **12**-198-1869. — (65) ARMSTRONG. J. prakt. Chem. (2)-**1**-244; Proc. Roy. Soc. **18**-502-1872. — (66) GUSTAVSON. Jahresh. 216-1872; Jahresh. Techn. 615-1871. — (66 a) MOISSAN et SMILES. An. Ch. Ph. (7)-**27**-12-1902. — (66 b) MOISSAN. C. R. **113**-19-1891. — (67) L. MEYER. Ber. Chem. Gesell. **20**-682-1887. — (68) HOFMANN. Proc. Roy. Soc. **9**-284-1858; **10**-184; C. R. **47**-492-1859; **49**-928-1860. — (69) DE FORCRAND. An. Ch. Ph. (5)-**28**-19-1855. — (60) STRECKER. An. Chem. Pharm. Lieb. **148**-90-1868. — (61) DAWSON. J. Chem. Soc. **81**-1086-1902. — (62) YOUNG et FORTHEY. J. Chem. Soc. **83**-45-68-77-1903. — (63) FARADAY. Phil. Trans. **1**-47-1821; An. Ch. Ph. **18**-48-1821. — (64) REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-**69**-165-1858; **71**-371-1859. — (65) LAURENT. An. Ch. Ph. (2)-**64**-328-1857. — (66) LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. **1**-219-1852. — (67) KRAFFT et MERZ. Ber. Chem. Gesell. 1296-1875. — (68) DAMOISEAU. C. R. **83**-60-1876. — (69) EBELMEX et BOUQUET. An. Ch.

SESQUICHLORURE DE CARBONE (*perchloréthane*) C^2Cl^6

Découvert en 1821 par Faraday⁽⁶³⁾, ce corps se forme par la chloration directe ou indirecte de différentes combinaisons renfermant de l'éthyle et de l'éthylène, en opérant soit au soleil [Faraday⁽⁶³⁾, Regnault⁽⁶⁴⁾, Laurent⁽⁶⁵⁾], soit à une température plus ou moins élevée [Liebig, Krafft et Merz, Damoiseau⁽⁶⁶⁻⁶⁸⁾], Ebelmen et Bouquet, Le Blanc, Malaguti, Riche, Geuther et Hofacker, Naumann, Bassett, Hübner et Müller, Mouneyrat, V. Meyer^(69 à 70). On l'obtient encore en faisant passer un mélange d'hydrogène et de tétrachlorure de carbone dans un tube au rouge, [Kolbe, Städel⁽⁸⁰⁻⁸¹⁾], ou par décomposition pyrogénée de ce dernier corps en présence de cuivre ou d'argent [Radziszewski, Goldschmidt⁽⁸²⁻⁸⁵⁾].

Le sesquichlorure de carbone se présente en cristaux incolores, transparents, formant des prismes rhomboïdaux droits [Brooke⁽⁸⁴⁾, Laurent⁽⁸⁵⁾], presque sans saveur, d'une odeur aromatique et camphrée, de la dureté du sucre et facilement pulvérisables. Ce composé peut exister sous trois modifications isomériques physiques (O. Lehmann)⁽⁸⁶⁾.

Le sesquichlorure de carbone fond à 160°, et se volatilise vers 185°-186° (Städel et Hahn)⁽⁸⁷⁾; il se sublime déjà à la température ordinaire; il est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, les essences et les huiles grasses. Schulz-Sellak⁽⁸⁸⁾. Densité : 2,011 (Schröder)⁽⁸⁹⁾. Densité de vapeur : 8,15 (Regnault)⁽⁹⁰⁾.

Tension de vapeur.	1 ^{mm}	à	15°.
—	15 ^{mm} ,5	à	78°.
—	51 ^{mm}	à	100° (Naumann) ⁽⁹¹⁾ .
Pouvoir réfringent.	1,5767.		

Le sesquichlorure de carbone brûle dans la flamme d'une lampe à alcool en produisant de l'acide chlorhydrique; sa vapeur passant dans un tube de porcelaine, chauffé au rouge, se dédouble en chlore et bichlorure C^2Cl^4 (Faraday). L'iode, le phosphore, le soufre, le transforment en bichlorure à une douce chaleur (Faraday); l'hydrogène, au rouge, produit en outre de l'acide chlorhydrique; la réduction peut aller jusqu'à la formation de l'éthylène (Berthelot)⁽⁹²⁾.

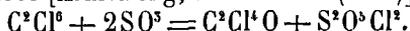
Ph. (5)-17-69-1846. — (70) LE BLANC. An. Ch. Ph. (2)-10-177. — (71) MALAGUTI. An. Ch. Ph. (5)-16-6-14-1846; 27-16. — (72) RICHE. An. Ch. Ph. (5)-23-297-1855. — (73) GEUTHER et HOFACKER. Ann. Chem. Pharm. Lieb. 108-51-1858. — (74) NAUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 119-120-1861. — (75) BASSETT. Chem. N. 20-175-1869. — (76) HÜBNER et MÜLLER. Jahresh. 57-1870; Jahresh. Techn. 328-1870. — (77) MÜLLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 258-63-1890. — (78) MOUNEYRAT. B. Soc. Ch. (3)-19-182-454-1898. — (79) V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 27-3160-1894. — (80) KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 54-147-1845. — (81) STÄDELER. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. 7-168-1849. — (82) RADZISZEWSKI. Ber. Chem. Gesell. 17-858-1884. — (83) GOLDSCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 14-928-1881. — (84) BROOKE. An. Philos. 23-564. — (85) LAURENT. Rev. Scientif. 9-33. — (86) O. LEHMANN. Jahresh. 369-1892; Z. Kryst. 6-580-1882. — (87) STÄDEL et HAHN. Ber. Chem. Gesell. 11-1758-1878. — (88) SCHULZ-SELLAK. Jahresh. 156-1869; An. Ph. Chem. Pogg. 139-182-1870. — (89) SCHRÖDER. Ber. Chem. Gesell. 13-1070-1880. — (90) REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-69-165-1858; 71-371-1859. — (91) NAUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 159-534-1871. — (92) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (3)-

[A. HÉBERT.]

Les métaux au rouge s'emparent du chlore et mettent du carbone en liberté; dans les mêmes conditions, la baryte, la strontiane, la chaux, décomposent le sesquichlorure avec ignition en déposant du charbon et donnant des chlorures et des carbonates (Faraday). La potasse aqueuse ou alcoolique n'attaque pas ce corps à l'ébullition; mais en tube scellé, on obtient avec la potasse aqueuse de l'oxalate et du chlorure de potassium (Geuther)⁽⁹³⁾, $C^2Cl^6 + 8KOH = C^2K^2O^4 + 6KCl + 4H^2O$.

La potasse alcoolique en vase clos, à 100°, fournit les mêmes produits, en même temps que de l'hydrogène et de l'éthylène [Berthelot⁽⁹⁴⁾, Kolbe et Hoch⁽⁹⁵⁾].

Le zinc et l'eau acidulée sulfurique transforment le sesquichlorure en bichlorure qui distille avec la vapeur d'eau (Geuther)⁽⁹⁶⁾; il en est de même avec une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium (Regnault)⁽⁹⁷⁾. Le sesquichlorure de carbone est décomposé à chaud par l'ammoniaque (Bineau)⁽⁹⁸⁾; l'anhydride sulfurique provoque la formation d'aldéhyde perchlorée [Armstrong, Prudhomme⁽⁹⁹⁻¹⁰⁰⁾].



BICHLORURE DE CARBONE (*perchloréthylène*) C^2Cl^4

Le bichlorure de carbone a été découvert par Faraday⁽¹⁰¹⁾ en 1821, et étudié plus tard par Regnault⁽¹⁰²⁾.

Ce composé se produit quand on fait passer du sesquichlorure de carbone à travers un tube rempli de fragments de porcelaine et porté au rouge [Faraday, Regnault⁽¹⁰¹⁻¹⁰²⁾], ou par décomposition pyrogénée du tétrachlorure de carbone [Regnault⁽¹⁰³⁾, Kolbe⁽¹⁰⁵⁾], ou en traitant le sesquichlorure de carbone par divers milieux réducteurs : zinc et eau sulfurique, fer et acide acétique, sulfhydrate de potassium alcoolique [Geuther, Kolbe, Regnault⁽¹⁰⁴⁻¹⁰⁶⁾]. Ce corps prend aussi naissance en chauffant du perchloropropane à 300° (Krafft et Merz), par l'action du chlorure d'aluminium sur le chloral (Combes)⁽¹⁰⁷⁾, ou sur le composé $CClO^2.CCl^2.CHCl^2$ (Müller)⁽¹⁰⁸⁾, ou sur le pentachloréthane (Mouneyrat)⁽¹⁰⁹⁾. Enfin la distillation du sesquichlorure de carbone avec l'aniline donne aussi du bichlorure (Bourgoin)⁽¹¹⁰⁾.

53-69-1857. — ⁽⁹³⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 111-174; Jahresh. 277-1859; J. prakt. Chem. (2)-7-107-1873. — ⁽⁹⁴⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (3)-54-87-1857. — ⁽⁹⁵⁾ KOLBE et HOCH. J. prakt. Chem. (2)-6-60. — ⁽⁹⁶⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 107-212-1858. — ⁽⁹⁷⁾ REGNAULT. An. Chem. Pharm. Lieb. 33-323-1840. — ⁽⁹⁸⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. (2)-70-270-1859. — ⁽⁹⁹⁾ ARMSTRONG. Proc. Roy. Soc. 18-502-1870; J. prakt. Chem. (2)-4-244-870. — ⁽¹⁰⁰⁾ PRUDHOMME. C. R. 70-1157-1870. — ⁽¹⁰¹⁾ FARADAY. Phil. Trans. 47-1821; An. Ch. Ph. (2)-18-48. — ⁽¹⁰²⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-70-404-1839; 71-572. — ⁽¹⁰³⁾ KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 54-146-1845. — ⁽¹⁰⁴⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 107-212-1858. — ⁽¹⁰⁵⁾ KOLBE. Ber. Chem. Gesell. 326-1869. — ⁽¹⁰⁶⁾ REGNAULT. An. Chem. Pharm. Lieb. 33-323-1840. — ⁽¹⁰⁷⁾ COMBES. An. Ch. Ph. (6)-12-269-1887. — ⁽¹⁰⁸⁾ MÜLLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 258-68-1890. — ⁽¹⁰⁹⁾ MOUNEYRAT. B. Soc. Ch. (3)-19-182-1898. — ⁽¹¹⁰⁾ BOURGOIN. C. R. 80-974-1875; An. Ch. Ph. (5)-6-142. — ⁽¹¹¹⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 220-97-1883. — ⁽¹¹²⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 15-3002-1882. — ⁽¹¹³⁾ KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 54-182-1845. — ⁽¹¹⁴⁾ GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 110-247-1859.

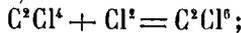
Le bichlorure de carbone est un liquide très mobile.

Densité	1,5526 (Faraday) ⁽¹⁰¹⁾ .
—	1,619 à 20° (Regnault) ⁽¹⁰²⁾ .
—	1,612 à 10° (Geuther) ⁽¹⁰⁴⁾ .
Voir aussi Bourgoin, Schiff ⁽¹¹⁰⁻¹¹¹⁾ .	
Il ne se solidifie pas à -18° (Faraday) ⁽¹⁰¹⁾ .	
Point d'ébullition.	122° (Regnault) ⁽¹⁰²⁾ .
—	116°, 7 (Geuther) ⁽¹⁰⁴⁾ .
—	121° (Bourgoin) ⁽¹¹⁰⁾ .
—	120° à 121° sous 755 ^{mm} , 7 (Schiff) ⁽¹¹¹⁾ .
Densité de vapeur	5,822, correspondant à 2 volumes.

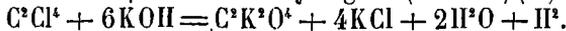
Il est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis aqueux, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles fixes ou volatiles (Faraday).

Chaleur de formation pour C²Cl⁴ gazeux : - 1150^{cal}.
 — — — — — liquide : + 6000^{cal} (Thomsen) ⁽¹¹²⁾.

Ce corps brûle difficilement même dans l'oxygène; la chaleur le décompose en chlore et protochlorure de carbone C⁶Cl⁶; sa vapeur, agissant sur la baryte au rouge, donne naissance à du chlorure de baryum, à de l'anhydride carbonique et à du charbon. Le chlore et l'eau, agissant simultanément, fournissent du sesquichlorure de carbone, puis de l'acide trichloracétique (Kolbe) ⁽¹¹³⁾.



Le chlore sec et le brome agissant à la lumière solaire sur le bichlorure de carbone donnent respectivement du sesquichlorure ou du chlorobromure C²Cl⁴Br². La potasse transforme le bichlorure à 200° en oxalate et chlorure de potassium et hydrogène (Geuther) ⁽¹¹⁴⁾.



L'anhydride sulfurique réagit lentement à froid, rapidement à 150° en produisant de l'acide sulfureux et de l'aldéhyde perchlorée (Prudhomme) ⁽¹¹⁵⁾. C²Cl⁴ + SO² = SO² + CCl³COCl.

D'autres réactions ont été étudiées par Geuther ⁽¹⁰⁴⁾, Goldschmidt, Geuther et Fischer, Brockhoff ^(116 à 118).

Protochlorure de carbone (chlorure de Julin, benzène perchloré) C⁶Cl⁶. — Ce composé, découvert en 1821 par Julin, s'obtient en faisant passer des vapeurs de dichlorure de carbone, de chloroforme ou d'autres dérivés chlorés de la série grasse à travers un tube chauffé au rouge [Julin ⁽¹¹⁹⁾, Müller ⁽¹²⁰⁾, Bassett ⁽¹²¹⁾, Berthelot et Jungfleisch ⁽¹²²⁾]; par l'action du chlorure d'antimoine ou du chlorure d'iode sur le benzène [Müller ⁽¹²⁰⁾, Berthelot et Jungfleisch ⁽¹²²⁾] ou sur les toluènes et xylènes chlorés (Beilstein et Kurbatow) ⁽¹²³⁾; en chauffant avec du per-

— ⁽¹¹⁵⁾ PRUDHOMME. C. R. 70-1137-1870. — ⁽¹¹⁶⁾ GOLDSCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 14-929-1881. — ⁽¹¹⁷⁾ GEUTHER et FISCHER. Jahrb. 316-1864. — ⁽¹¹⁸⁾ BROCKHOFF. Jahrb. 314-1875; J. prakt. Chem. (2)-7-101-1873. — ⁽¹¹⁹⁾ JULIN. An. Ch. Ph. (2)-18-269-1821. — ⁽¹²⁰⁾ MÜLLER. J. Pharm. (3)-45-285-1864; Z. Chem. Pharm. 40-1864. — ⁽¹²¹⁾ BASSETT. J. Chem. Soc. (nouvelle série) 5-443-1867; An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. 5-340-1867. — ⁽¹²²⁾ BERTHELOT et

chlorure de phosphore les tri- et tétrachloroquinones (Græbe) ⁽¹²⁴⁾; en portant à 210-220° l'hexachlorophénol [Hugouenq ⁽¹²⁵⁾, Ruoff, Smith ⁽¹²⁶⁻¹²⁷⁾].

Le protochlorure de carbone se présente en aiguilles incolores, soyeuses, se sublimant dès 120°; fondant à 220° (Müller) ⁽¹²⁰⁾, à 226° (Jungfleisch); bouillant à 526°. Sa densité à l'état liquide à 256° est de 1,569; à 506°, de 1,462. Ce corps est insipide; son odeur rappelle celle du blanc de baleine; il est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine. Sa vapeur, au rouge, se décompose en carbone et chlore; il brûle dans une bougie avec une flamme d'un bleu verdâtre; il est à peu près inattaquable par les acides minéraux, par la potasse, par le chlore. Le potassium brûle dans sa vapeur en formant du chlorure métallique et un dépôt de charbon. A 250-280°, en présence de glycérine, le protochlorure de carbone donne du phénol pentachloré C⁶Cl⁵.OH (Weber et Wolff) ⁽¹²⁸⁾; l'acide nitrique fumant fournit avec le même corps de la quinone perchlorée, des vapeurs nitreuses, de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'azote [Istrati ⁽¹²⁹⁾, Philips et Faraday, Regnault ⁽¹³⁰⁻¹³¹⁾].

TÉTRABROMURE DE CARBONE CBr₄ = 551,84 (C : 5,61; Br : 06,59)

La formation de ce composé a été étudiée en 1845 par Kolbe ⁽¹³²⁾ et en 1870 par Bolas et Groves ⁽¹³³⁾. Il se trouve comme impureté dans le brome provenant des plantes marines (Hamilton) ⁽¹³⁴⁾. On le prépare par action du brome à 180-200° sur le sulfure de carbone [Kolbe ⁽¹³²⁾, Bolas et Groves ⁽¹³³⁾]; la présence d'iode, de bromure d'antimoine et de plusieurs autres bromures métalliques active cette action (Mouneyrat) ⁽¹³⁵⁾.

Les mêmes agents, agissant sur le chloroforme ou l'iodoforme, donnent aussi du tétrabromure; il en est de même de l'effet de la chaleur sur la bromopierine (Bolas et Groves) ⁽¹³³⁾. A froid, le mélange de sulfure de carbone et de brome produit aussi, après plusieurs semaines, une formation de tétrabromure [Merz, Weith et Wahl ⁽¹³⁶⁾].

Ce même composé est un des produits secondaires de la fabrication du bromal (Schæffer) ⁽¹³⁷⁾; il se forme encore par la bromuration complète de l'iodeure de méthyle et du bromure d'allyle [Merz, Weith et Wahl ⁽¹³⁶⁾], du bromoforme [Hlasiwetz et Habermann, Habermann ⁽¹³⁸⁻¹³⁹⁾], par action

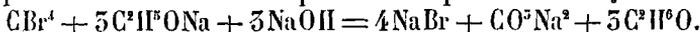
JUNGFLEISCH. B. Soc. Ch. 13-16-1870. — ⁽¹²³⁾ BEILSTEIN et KURBATOW. Z. Chem. Pharm. 529-1869. — ⁽¹²⁴⁾ GRÆBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 146-1-1868. — ⁽¹²⁵⁾ HUGOENQ. B. Soc. Ch. (5)-2-603-1889. — ⁽¹²⁶⁾ RUOFF. Ber. Chem. Gesell. 2-1048-1485-1876. — ⁽¹²⁷⁾ SMITH. Ber. Chem. Gesell. 2128-1879. — ⁽¹²⁸⁾ WEBER et WOLFF. Ber. Chem. Gesell. 18-535-1885. — ⁽¹²⁹⁾ ISTRATI. B. Soc. Ch. (5)-3-184-1890. — ⁽¹³⁰⁾ PHILIPS et FARADAY. Phil. Trans., 47-1821. — ⁽¹³¹⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-70-104-1859; 71-581-586-1859. — ⁽¹³²⁾ KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 54-148-1845. — ⁽¹³³⁾ BOLAS et GROVES. J. Chem. Soc. (2)-8-161-1870; 9-773-1871. — ⁽¹³⁴⁾ HAMILTON. J. Chem. Soc. 39-48-1881. — ⁽¹³⁵⁾ MOUNEYRAT. B. Soc. Ch. (5)-19-262-1898. — ⁽¹³⁶⁾ MERZ, WEITH et WAHL. Ber. Chem. Gesell. 9-2235-1876. — ⁽¹³⁷⁾ SCHÆFFER. Ber. Chem. Gesell. 4-566-1871. — ⁽¹³⁸⁾ HLASIWETZ et HABERMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 159-522-1871; 167-174-1875. — ⁽¹³⁹⁾ HABERMANN. Ber. Chem. Gesell. 4-549-1875. —

d'un hypobromite sur l'acétone [Robineau et Rollin ⁽¹⁴⁶⁾, Gustavson, Wallach, Höland, Collie ^(141 à 144)].

Le tétrabromure de carbone cristallise en lames blanches et brillantes. D'odeur éthérée et de saveur douceâtre, fusibles à 92°,5 (Bolas et Groves) ⁽¹⁵³⁾, bouillant à 189°,5 en perdant du brome et distillant sans décomposition au-dessous de 550^{mm} de pression; il bout à 101° sous 50^{mm}. Il peut être sublimé lentement sans décomposition. Densité à 14° : 5,442. Ce corps est extrêmement soluble dans l'éther, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le bromoforme, le benzène, le pétrole et l'alcool bouillant; il semble altérable à la lumière solaire.

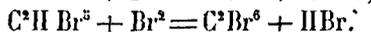
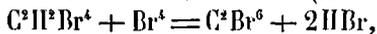
Sa vapeur, dirigée à travers un tube chauffé au rouge, se décompose en brome, charbon et un peu de sesquibromure; et, suivant Merz, Weith et Wahl ⁽¹⁵⁰⁾, en bibromure, benzine perbromée et charbon. L'ébullition de la solution alcoolique décompose le tétrabromure en bromoforme et aldéhyde : $CBr^4 + C^2H^6O = C^2HBr^5 + HBr + C^2H^4O$.

La potasse et la soude alcoolique le décomposent de la façon suivante :



L'ammoniaque alcoolique donne surtout du bromoforme. La potasse aqueuse agit seulement au-dessus de 100° en fournissant du bromure, du carbonate de potassium et de l'eau. L'acide sulfurique à chaud décompose légèrement le tétrabromure; l'amalgame de sodium le réduit avec formation de bromoforme et d'un peu de bibromure de méthylène. L'aniline réagit avec production de triphénylguanidine; enfin l'oxalate d'argent, chauffé à 100° avec le tétrabromure de carbone, donne lieu à une violente explosion [Bolas et Groves ⁽¹⁵⁵⁾, Höland ⁽¹⁴⁵⁾, Wahl ⁽¹⁴⁵⁾, Gustavson ⁽¹⁴¹⁾].

Sesquibromure de carbone (perbrométhane) C^2Br^6 . — Préparé en 1862 par Reboul ⁽¹⁴⁶⁾, ce composé se produit lorsqu'on chauffe en tubes clos à plus de 100° pendant quelques heures, soit du bromure d'éthylène tribromé, soit un mélange de ce dernier et de bromure d'éthylène bibromé, avec du brome et de l'eau (Reboul) ⁽¹⁴⁶⁾.



Il se forme aussi, par bromuration, du bromure d'éthylène bibromé en présence de bromure d'aluminium (Mouneyrat) ⁽¹⁴⁷⁾. Enfin on l'obtient encore en petite quantité par décomposition pyrogénée du tétrabromure de carbone [Bolas et Groves ⁽¹⁴⁸⁾, Limpricht et Delbrück ⁽¹⁴⁹⁾].

Le sesquibromure de carbone se présente en gros prismes droits

⁽¹⁴⁰⁾ ROBINEAU et ROLLIN. *Monit. Scient.* **13**-541-1871. — ⁽¹⁴¹⁾ GUSTAVSON. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **172**-176-1874. — ⁽¹⁴²⁾ WALLACH. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **275**-149-1895. — ⁽¹⁴³⁾ HÖLAND. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **240**-258-1887. — ⁽¹⁴⁴⁾ COLLIE. *Chem. N.* **69**-81-1804. — ⁽¹⁴⁵⁾ WAHL. *Rep. Chem. Gesell.* **11**-2239-1878. — ⁽¹⁴⁶⁾ REBOUL. *C. R.* **54**-1229-1862; — *Inst.* **218**-1862; *B. Soc. Ch.* **295**-1862. — ⁽¹⁴⁷⁾ MOUNEYRAT. *B. Soc. Ch.* (5)-**19**-177-1898. — ⁽¹⁴⁸⁾ BOLAS et GROVES. *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **156**-60-1870. — ⁽¹⁴⁹⁾ LIMPRICHT et DELBRÜCK.

rectangulaires, transparents, durs, peu solubles dans l'alcool et l'éther même bouillants, solubles dans le sulfure de carbone, infusibles à 100°, décomposables à 200-210° en formant du dibromure [Reboul⁽¹¹⁶⁾, Merz et Weith⁽¹⁵⁰⁾].

Bibromure de carbone (*perbrométhylène*) C²Br⁴. — Obtenu en 1829 par Löwig⁽¹⁵¹⁾, ce corps est produit : dans l'action du brome sur l'alcool ou l'éther [Löwig⁽¹⁵¹⁾, Wœlckel⁽¹⁵²⁾]; par l'action sur le brome de l'hydrogène dégagé par la fonte de fer additionnée d'acide sulfurique faible (Berthelot)⁽¹⁵³⁾; par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure d'éthylène tribromé (Lennox)⁽¹⁵⁴⁾ : $C^2HBr^3 + KOH = C^2Br^4 + KBr + H^2O$; par bromuration totale de l'iodure d'éthyle, du bromure d'éthylène et du bromure d'allyle (Merz et Weith)⁽¹⁵⁵⁾; par décomposition pyrogénée du sesquibromure (Höland)⁽¹⁵⁶⁾; par l'action du brome sur l'acétyle d'argent (Nef)⁽¹⁵⁷⁾.

Ce composé se présente en paillettes cristallines, incolores, opaques, d'une odeur éthérée, d'une saveur sucrée, d'un toucher gras, plus denses que l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 53°, sublimables à plus haute température, bouillant à 131° (Nef)⁽¹⁵⁷⁾. Ce corps est très difficilement combustible, est inattaquable par les acides minéraux [Merz et Weith⁽¹⁵⁵⁾, Lennox⁽¹⁵⁴⁾], mais attaquable à chaud par le chlore, les oxydes de mercure, de fer, de zinc, de cuivre.

Dibromoéthine (*acétylène bibromé*) C²Br². — Lemoult a obtenu ce composé par l'action de la potasse alcoolique sur l'éthylène tribromé. Après avoir chauffé au bain-marie, on verse dans l'eau froide, bouillie préalablement et traversée par un courant d'azote. Il se sépare un liquide dense et les vapeurs entraînées par le gaz azote s'enflamment au contact de l'air.

Ce corps est explosif; sous une couche d'eau, il bout vers 80°. L'iode donne avec lui le dérivé C²Br²I² en aiguilles incolores. L'oxygène agit violemment sur ce composé et détermine son explosion avec départ de carbone. En solution éthérée, l'acétylène bibromé fournit, avec l'oxygène humide, de l'acide oxalique et de l'acide bromhydrique.

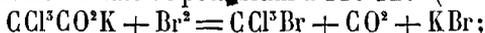
Protobromure de carbone (*benzène perbromé*) C⁶Br⁶. — Ce composé est obtenu en bromant jusqu'à épuisement le benzène, le toluène, le phénol ou l'azobenzol [Gessner, Scheufelen, Gustavson^(158 à 160)]; ou en faisant agir le pentabromure de phosphore sur le bromanile

BRÜCK. An. Chem. Pharm. Lieb. **165**-208-1872. — ⁽¹⁵⁰⁾ MERZ et WEITH. Ber. Chem. Gesell. **11**-2239-1878. — ⁽¹⁵¹⁾ LÖWIG. An. Chem. Pharm. Lieb. **3**-292-1852; An. Ph. Chem. Pogg. **16**-3971829. — ⁽¹⁵²⁾ WÖLCKEL. An. Chem. Pharm. Lieb. **41**-119-1842. — ⁽¹⁵³⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (3)-**53**-69-1857. — ⁽¹⁵⁴⁾ LENNOX. An. Chem. Pharm. Lieb. **122**-126-1862; Chem. Soc. Quart. J **14**-209. — ⁽¹⁵⁵⁾ MERZ et WEITH. Ber. Chem. Gesell. **11**-2258-1878. — ⁽¹⁵⁶⁾ HÖLAND. An. Chem. Pharm. Lieb. **240**-239-1887. — ⁽¹⁵⁷⁾ NEF. An. Chem. Pharm. Lieb. **298**-534-1897; **308**-264-1898. — ^(157 a) LEMOULT, C. R. **136**-1333 et **137**-55-1905. — ⁽¹⁵⁸⁾ GESSNER. Ber. Chem. Gesell. **9**-1505-1876. — ⁽¹⁵⁹⁾ SCHEUFELN. An. Chem. Pharm. Lieb. **231**-189-1885. — ⁽¹⁶⁰⁾ GUSTAVSON. B. Soc. Ch. (2)-**28**-152-547-1877. — ⁽¹⁶¹⁾ ROUPE

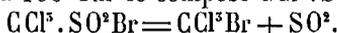
(quinone tétrabromée) (Ruoff)⁽¹⁶¹⁾. En bromant l'hexane, on aurait obtenu comme produit intermédiaire le corps C^6H^8 .

Le benzène perbromé se présente en aiguilles blanches, sublimes, fusibles au-dessus de 315° , peu solubles dans la ligroïne, l'acide acétique cristallisable, l'alcool, le benzène, le toluène, plus solubles dans l'aniline et l'essence de térébenthène.

Trichlorobromure de carbone (*trichloromonobrométhane*) CCl^3Br . — Ce corps est obtenu en chauffant, à 170° , un mélange de brome et de chloroforme [Friedel et Silva⁽¹⁶²⁾, Paterno⁽¹⁶³⁾]; par l'action du brome sur le trichloracétate de potassium à $110-120^{\circ}$ (van t'Hoff)⁽¹⁶⁴⁾ :



par action de l'alcool à 100° sur le composé $CCl^3.SO^2Br$ (Lów)⁽¹⁶⁵⁾ :



Le trichlorobromure de carbone constitue un liquide incolore, transparent, mobile, d'odeur chloroformique, de densité 2,058 (Paterno)⁽¹⁶³⁾, 2,065 (Friedel et Silva)⁽¹⁶²⁾ à 0° ; 2,016 à 25° ; 2,05496 (Thorpe)⁽¹⁶⁶⁾. Point d'ébullition 103 à 104° [Paterno⁽¹⁶³⁾, Friedel et Silva⁽¹⁶²⁾, Thorpe⁽¹⁶⁶⁾].

Ce trichlorobromure se décompose légèrement à la lumière en se colorant en jaune; il peut être distillé sur le sodium, mais, avec le potassium, il donne lieu à une violente explosion. Il fournit, avec l'hydrogène sulfuré, le composé $CCl^3Br.2H^2S + 25H^2O$ cristallisé en octaèdres (de Forcrand)⁽¹⁶⁷⁾.

Chlorotribromure de carbone $CClBr^3$. — Ce composé a été signalé par Bolas et Groves⁽¹⁶⁸⁾ parmi les produits de l'action du bromure d'iode et du brome sur le chloroforme.

Tétrachlorodibrométhane $C^2Cl^4Br^2$. — Symétrique CCl^2Br — CCl^2Br . — Ce composé est obtenu par l'action du brome sur le bichlorure de carbone à la lumière solaire (Malaguti)⁽¹⁶⁹⁾. Prismes droits, rhomboïdaux, isomorphes avec le chlorure d'éthylène perchloré, de saveur aromatique, solubles dans l'alcool, se volatilisant à partir de 100° , se décomposant à 200° en brome et bichlorure de carbone, donnant avec le sulfure de potassium la réaction : $C^2Cl^4Br^2 + K^2S = C^2Cl^4 + 2KBr + S$ (Malaguti, Bourgoïn)⁽¹⁶⁹⁻¹⁷⁰⁾.

Asymétrique $CCl^3 - CClBr^2$. — Il se forme par l'action du brome sur l'éthane pentachloré à 200° (Paterno)⁽¹⁶⁵⁾, ou du chlore sur l'acétylène perbromé $CHBr^2 - CHBr^2$ à la lumière (Bourgoïn)⁽¹⁷¹⁾. Cristaux prismatiques, peu solubles dans l'alcool et l'éther, décomposables par la chaleur.

Br. Chem. Gesell. 10-403-1877. — (162) FRIEDEL et SILVA, B. Soc. Ch. 17-538. — (163) PATERNO, Gazzet. ch. ital. 1-593-1871. — (164) VAN T'HOFF, Ber. Chem. Gesell. 10-678-1877. — (165) LÖW, Jahresh. Techn. 624-1869. — (166) THORPE, J. Chem. Soc. 37-203. — (167) DE FORCRAND, An. Ch. Ph. (5)-28-22-1883. — (168) BOLAS et GROVES, J. Chem. Soc. (2)-9-773-1871. — (169) MALAGUTI, An. Ch. Ph. (5)-16-14-1846. — (170) BOURGOÏN, C. R. 81-48-1875;

Dichlorodibrométhylène $C^2Cl^2Br^2$. ($CBr^2 = CBr^2$). — On l'obtient en chauffant le corps précédent avec de l'aniline (Bourgoin)⁽¹⁷⁰⁾ ou en traitant le composé $CHBr^2 - CBrCl^2$ par la potasse alcoolique (Denzel)⁽¹⁷²⁾. Liquide huileux, solidifiable à -20° (Denzel), à -16° (Bourgoin), bouillant au-dessus de 150° et vraisemblablement à 194° .

Monochlorotribrométhylène C^2ClBr^3 — ($CBr^2 = CClBr$). — Il se forme en même temps que le composé C^2HClBr^4 . Corps solide, fondant à 54° , bouillant à $203 - 205^\circ$ sous 734 mm. (Denzel)⁽¹⁷³⁾.

TÉTRAIODURE DE CARBONE (*Periodométhane*) $CI^4 = 519,4$ (C : 2,51 ; I : 97,69)

On prépare ce composé par l'action de l'iode d'aluminium sur le tétrachlorure de carbone (Gustavson)⁽¹⁷⁴⁾ ou par double décomposition entre le triiodure de bore et le tétrachlorure de carbone (Moissan)⁽¹⁷⁵⁾. Cette dernière préparation se fait en tube scellé que l'on maintient à $80-90^\circ$ pendant une heure et qu'on laisse refroidir. Enfin le tétraiodure se produit encore en faisant agir, sur l'acétone, un mélange d'iode de potassium, de soude et d'hypochlorite de sodium (Robineau et Rollin)⁽¹⁷⁶⁾.

Ce corps se présente en octaèdres réguliers, de couleur rouge rubis, de densité 4,32 à $20^\circ,2$, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone (Gustavson)⁽¹⁷⁴⁾, sublimes lentement dans le vide entre 90 et 100° (Moissan)⁽¹⁷⁵⁾, décomposables par la chaleur avec dégagement d'iode, oxydables dans l'air et dans l'oxygène à assez basse température, surtout en solution sulfo-carbonique. Le chlore et le brome remplacent facilement l'iode du tétraiodure; le soufre en fusion, le phosphore réagissent énergiquement sur le tétraiodure; le sodium, le potassium donnent lieu à une incandescence avec formation de charbon et d'iode alcalin; le mercure, l'argent en poudre l'attaquent lentement (Moissan)⁽¹⁷⁵⁾. L'eau transforme le tétraiodure en iodoforme à l'ébullition (Gustavson)⁽¹⁷⁴⁾; à 50° en tube scellé dans le vide, elle donne naissance à une petite quantité d'iode (Moissan)⁽¹⁷⁵⁾. Les gaz chlorhydrique et iodhydrique ne réagissent pas à froid; à chaud, ils forment de l'iode avec vapeurs d'iode et d'iodoforme. L'acide chromique oxyde à froid le tétraiodure en donnant de l'acide carbonique et de l'iode. Enfin, le fluorure d'argent réagit à 50° sur une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone en fournissant un dégagement régulier de tétrafluorure de carbone (Moissan)⁽¹⁷⁵⁾.

Biiodure de carbone (*tétraiodéthylène*) C^2I^2 . — Ce composé s'obtient en traitant l'acétylure de cuivre ou la combinaison cuivrique de l'acide propiolique $C^3H^2O^2$ par une solution aqueuse d'iode dans l'iodure

An. Ch. Ph. (5)-6-158-1875; B. Soc. Ch. 24-114. — (171) BOURGOIN. C. R. 79-1497-1874. — (172) DENZEL. An. Chem. Pharm. Lieb. 195-208. — (173) DENZEL. Ber. Chem. Gesell. 12-2208-1879. — (174) GUSTAVSON. C. R. 78-1126-1874; An. Chem. Pharm. Lieb. 172-175-1874. — (175) MOISSAN. C. R. 113-19-1891; B. Soc. Ch. (3)-24-752-1891. — (176) ROBINEAU et ROLLIN. Monit. Scient. 13-341-1871. — (177) HOMOLKA et HOLZ. Ber. Chem. Gesell. 18-2283-1885. —

de potassium (Homolka et Holz)⁽¹⁷⁷⁾; ou en chauffant le tétraiodure seul ou mélangé de poudre d'argent et de sulfure de carbone (Moissan)⁽¹⁷⁸⁾; ou par l'action de l'eau sur un mélange de carbure de baryum, d'iode et de benzène (Maquenne). C'est encore un des produits de l'action de l'iode sur les carbures alcalino-terreux (Biltz)⁽¹⁷⁹⁾.

Ce corps se présente en feuilletés jaunes, fusibles à 165° (Homolka et Holz)⁽¹⁷⁷⁾, 185° (Moissan)⁽¹⁷⁸⁾, 192° (Maquenne), solubles dans l'éther, décomposables à la lumière en iode et diiodacétylène C²I² (Nef)⁽¹⁸⁰⁾.

D'après Moissan, ces cristaux ont pour densité 4,38; ils sont solubles dans l'éther, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. Avec le chlore et le brome ils donnent, à chaud, un chloriodure et un chlorobromure; ils ne sont pas attaqués par l'acide nitrique bouillant ou par une solution étendue de permanganate de potassium. Au contraire, l'acide sulfurique le décompose vers 250° avec formation d'anhydride sulfureux et de vapeurs d'iode.

Diiodure d'acétylène C²I². — Ce corps est obtenu par Berend⁽¹⁸¹⁾ en cristaux jaunes par l'action de l'iode sur l'acétylure d'argent. Il fond à 78°, produit une légère explosion par la chaleur et se décompose au bain-marie et à la lumière. Traité par le cyanure de potassium, il régénère l'acétylène [Berend⁽¹⁸¹⁾, Beyer⁽¹⁸²⁾].

Dichlorodiiodométhane CCl²I². — Ce corps se forme à côté du composé CHClI en chauffant de 110° à 180° le composé CII²Cl² avec un mélange de brome et d'iode. Petites écailles brillantes solubles dans l'alcool, fondant à 280° (Höland)⁽¹⁸³⁾.

Trichloromonoiodométhane CCl³I. — Il prend naissance par l'action de l'iodure d'aluminium à 0° sur une solution sulfocarbonique de tétrachlorure de carbone en excès. Liquide jaune, d'odeur aromatique, solidifiable par le froid et fusible à - 19°. Densité à 17° : 2,36; point d'ébullition : 142° avec décomposition partielle en 2CCl³I = C²Cl⁶ + I²; ce corps est distillable dans le vide, altérable à l'air et à la lumière, complètement décomposable par le mercure (A. Besson)⁽¹⁸⁴⁾.

OXYDE DE CARBONE CO = 28 (C : 42,85; O : 57,15)

État naturel. — La présence de ce gaz a été constatée dans les gaz volcaniques de Santorin (Fouqué)⁽¹⁸⁵⁾ et du mont Pelé (Moissan)⁽¹⁸⁶⁾; elle serait due, d'après Gautier⁽¹⁸⁷⁾, à l'action de l'eau au rouge sur certains carbonates. Ce composé existe aussi à l'état de traces dans l'air de cer-

⁽¹⁷⁸⁾ MOISSAN. C. R. 115-152-1892; B. Soc. Ch. (3)-7-746-777-1892. — ^(179 a) MAQUENNE. B. Soc. Ch. 7-111-1892. — ⁽¹⁷⁹⁾ BILTZ. Ber. Chem. Gesell. 30-1200-1897. — ⁽¹⁸⁰⁾ NEF. An. Chem. Pharm. Lieb. 298-341-1897. — ⁽¹⁸¹⁾ BEREND. An. Chem. Pharm. Lieb. 135-257-1865. — ⁽¹⁸²⁾ BEYER. Ber. Chem. Gesell. 18-2275-1885. — ⁽¹⁸³⁾ HÖLAND. An. Chem. Pharm. Lieb. 240-255-1887. — ⁽¹⁸⁴⁾ A. BESSON. C. R. 115-1078-1892. — ⁽¹⁸⁵⁾ FOUQUÉ. Santorin et ses éruptions. Paris 226-1866. — ⁽¹⁸⁶⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (3)-29-435-1903; C. R. 135-1085-1902. — ⁽¹⁸⁷⁾ A. GAUTIER. B. Soc. Ch. (3)-29-191-1903. — ⁽¹⁸⁸⁾ LASSONE. Mém. Acad. Paris,

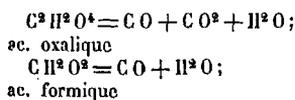
taines grandes villes où il est produit par des combustions incomplètes du carbone, ou par des réductions de l'acide carbonique; il existe alors à l'état combiné dans le sang des hommes ou des animaux habitant ces régions et provoque chez eux des troubles physiologiques dont il sera question plus loin.

Historique. — Ce gaz a été observé pour la première fois par Lavoisier⁽¹⁸⁸⁾, en 1776, dans la réduction de l'oxyde de zinc par le charbon; on l'a confondu à cette époque avec l'hydrogène ou avec les carbures d'hydrogène déjà connus. En 1796, Priestley, en traitant l'oxyde de fer des battitures par le charbon, obtint de nouveau le même gaz et non le gaz carbonique comme on pouvait s'y attendre, d'après la théorie de Lavoisier, ce qui fournit à Priestley, partisan du phlogistique, un argument contre cette théorie en admettant que les oxydes renferment de l'eau et que celle-ci est du gaz inflammable déphlogistiqué. Mais Cruikshank reconnut, la même année, que l'oxyde de carbone ne donne pas d'eau par sa combustion, mais seulement du gaz carbonique; il en conclut que c'est un oxyde du carbone. Clément et Desormes⁽¹⁸⁹⁾ confirmèrent ce résultat et montrèrent la formation d'oxyde de carbone par le passage d'anhydride carbonique sur du charbon chauffé au rouge.

Préparation. — Industriellement, l'oxyde de carbone, qui agit comme réducteur en métallurgie, est produit soit par une oxydation incomplète du carbone, soit par une réduction incomplète de l'acide carbonique, soit enfin par le passage de la vapeur d'eau sur du charbon porté au rouge.

Dans les laboratoires, on peut l'obtenir aussi en partant des mêmes réactions; soit en chauffant avec du charbon de l'oxyde de fer, de plomb, de zinc, soit en calcinant un carbonate avec du charbon ou en faisant passer du gaz carbonique sur du charbon chauffé au rouge. Dans ces préparations, il se dégage en même temps de l'acide carbonique qu'on absorbe avec difficulté en faisant passer le gaz à travers une lessive alcaline.

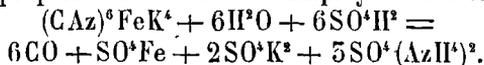
D'autres préparations, plus indirectes, consistent à chauffer de l'acide oxalique cristallisé ou du sel d'oseille, ou un formiate avec 5 à 6 fois leur poids d'acide sulfurique concentré :



ou à chauffer le ferrocyanure de potassium pulvérisé avec 8 à 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré et seulement jusqu'à liquéfaction complète du mélange (Grimm et Ramdohr, Fownes, Boutlerow)^(190 à 192).

1776. — ⁽¹⁸⁸⁾ CLÉMENT et DESORMES. An. Ch. Ph. 38-285-1801. — ⁽¹⁹⁰⁾ GRIMM et RAMDOHR. An. Chem. Pharm. Lieb. 98-127-1858. — ⁽¹⁹¹⁾ FOWNES. An. Chem. Pharm. Lieb. 48-58-1845. — ⁽¹⁹²⁾ BOUTLEROW. B. Soc. Ch. 582-1865. — ⁽¹⁹³⁾ CHEVRIER. C. R. 69-158-1869. — ⁽¹⁹⁴⁾ CAL-

Cette dernière préparation est souvent employée dans les laboratoires.



Quand la préparation entraîne la présence de gaz carbonique dans l'oxyde de carbone, on fait passer le mélange sur du charbon chauffé au rouge (Chevrier)⁽¹⁹⁵⁾. Dans cette dernière opération, la transformation est difficilement totale.

Formation. — En dehors des réactions précédentes, l'oxyde de carbone se produit : dans la distillation sèche des matières organiques ; par absorption d'oxygène au moyen des acides pyrogallique, gallique, tannique en solution alcaline (Calvert, Cloez, Boussingault, Clowes)^(194 à 107) ; par décomposition des formines brutes par la chaleur (Lorin)⁽¹⁹⁸⁾ ; en chauffant à 155° un mélange d'acide oxalique sec et de glycérine (Lorin)⁽¹⁹⁸⁾ ; par déshydratation de l'acide formique sous l'influence du formiate de sodium ou de l'acétate de sodium (Lorin)⁽¹⁹⁸⁾ ; par action de la potasse sur le chloroforme, le bromoforme et le chloral (Desgrez)⁽¹⁹⁹⁾ ; par réduction de l'acide carbonique au rouge par la poudre de zinc [Noack⁽²⁰⁰⁾, Schwarz⁽²⁰¹⁾], par l'hydrogène sulfuré (Köhler)⁽²⁰²⁾ : $CO^2 + H^2S = CO + H^2O + S$.

L'oxyde de carbone prend aussi naissance par dissociation du gaz carbonique par l'étincelle électrique ou par la chaleur (Henry, Dalton, A. W. Hofmann et Buff, Deville, Berthelot, A.-W. Hofmann)^(203 à 206). L'action de l'acide sulfurique concentré sur le cyanure de potassium donne aussi lieu à la formation d'oxyde de carbone, mélangé d'une petite quantité d'acide cyanhydrique (Wade et Panting)⁽²⁰⁷⁾.

Enfin l'oxyde de carbone constitue un produit secondaire dans une foule de réactions, notamment dans la préparation du phosphore, de l'arsenic, du potassium, du sodium, du zinc, du fer, du nickel, etc.

On l'a trouvé aussi dans la décomposition catalytique des aldéhydes (Sabatier et Senderens)⁽²⁰⁸⁾, dans la combustion incomplète du gaz Bunsen (Thorpe)⁽²⁰⁹⁾, dans la pyrogénéation de l'alcool (Ehrenfeld)⁽²¹⁰⁾.

Propriétés physiques. — Oxyde de carbone solide et liquide.

L'oxyde de carbone, amené à la température de — 29° sous 300 atmosphères et détendu subitement, donne naissance à un brouillard intense produit par la liquéfaction et par la solidification du gaz [Cailletet⁽²¹¹⁾, Natterer⁽²¹²⁾].

En comprimant le gaz à 150 atmosphères et en refroidissant à

VERT. C. R. 57-875-1863. — ⁽¹⁹⁵⁾ CLOEZ. C. R. 57-875-1863. — ⁽¹⁹⁶⁾ BOUSSINGAULT. C. R. 57-885-1863; An. Ch. Ph. (3)-66-295. — ⁽¹⁹⁷⁾ CLOWES. Chem. N. 72-288-1895. — ⁽¹⁹⁸⁾ LORIN. C. R. 82-629-750-1876. — ⁽¹⁹⁹⁾ DESGREZ. B. Soc. Ch. (3)-19-110-1898. — ⁽²⁰⁰⁾ NOACK. Ber. Chem. Gesell. 16-75-1883. — ⁽²⁰¹⁾ SCHWARZ. Ber. Chem. Gesell. 19-1140-1886. — ⁽²⁰²⁾ KÖHLER. Ber. Chem. Gesell. 11-205-1878. — ⁽²⁰³⁾ A. W. HOFMANN et BUFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-140. — ⁽²⁰⁴⁾ DEVILLE. C. R. 59-875-1864; 60-317-1865. — ⁽²⁰⁵⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 13-1-90-1870. — ⁽²⁰⁶⁾ A. W. HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. (2)-23-3303-1890. — ⁽²⁰⁷⁾ WADE et PANTING. J. Chem. Soc. 73-255-1898. — ⁽²⁰⁸⁾ SABATIER et SENDRENS. B. Soc. Ch. (3)-29-150-1903. — ⁽²⁰⁹⁾ THORPE. J. Chem. Soc. 83-318-1903. — ⁽²¹⁰⁾ EHRENFELD. J. prakt. Chem. 67-49-1903. — ⁽²¹¹⁾ CAILLETET. C. R. 85-1217-1877. — ⁽²¹²⁾ NATTERER. Jahrbcsd. 88-1854. —

— 156° à l'aide d'éthylène bouillant dans le vide, puis en opérant une détente progressive, l'oxyde de carbone se transforme en un liquide transparent, incolore, à ménisque distinct et qui s'évapore très rapidement (Wroblewski et Olszewski)⁽²¹³⁾. Suivant Wroblewski⁽²¹⁴⁾, la tension de la vapeur saturée d'oxyde de carbone serait :

à — 141° ³	à — 150°	à — 159° ⁷
de 54 ^{mm} ,4	de 20 ^{mm} ,8	de 12 ^{mm} ,8

La température d'ébullition de l'oxyde de carbone liquide à la pression ordinaire serait voisine de — 190° (Wroblewski)⁽²¹⁵⁾. En abaissant au-dessous de 10 centimètres de mercure la pression de l'oxyde de carbone bouillant, celui-ci se solidifie et, à — 211°, est transformé en une masse neigeuse fondant à — 207° [Olszewski⁽²¹⁶⁾, Liversidge⁽²¹⁷⁾].

Oxyde de carbone gazeux. — C'est un gaz incolore, inodore, très peu soluble dans l'eau (35 cm³ de gaz par litre d'eau à 0° et 25 cm³ à 15°) (Bunsen)⁽²¹⁸⁾; de densité 0,9674; 0,96716 (Rayleigh)⁽²¹⁹⁾. Le coefficient moyen de solubilité dans l'alcool entre 0° et 25°, $\alpha = 0,20445$ [Carius⁽²²⁰⁾, Skirow⁽²²¹⁾]. L'indice de réfraction a été déterminé par Croullebois⁽²²²⁾, puis par Mascart⁽²²³⁾. Le coefficient de frottement moléculaire a été donné par Clerk Maxwell, O. E. Meyer⁽²²⁴⁻²²⁵⁾. Les spectres électriques, développés par l'oxyde de carbone dans les tubes de Geissler, ont été décrits par Wüllner. Sur le spectre de l'oxyde de carbone, voir Ciamician et Wesendonck⁽²²⁷⁻²²⁸⁾.

La chaleur de formation de l'oxyde de carbone à partir des éléments est de 26^{cal},1 [Berthelot et Matignon⁽²²⁹⁾, Berthelot, Thomsen⁽²³⁰⁻²³¹⁾].

Les chaleurs de combustion et de combinaison de l'oxyde de carbone ont été déterminées par Berthelot⁽²³⁰⁾, Thomsen⁽²³¹⁾, Dulong⁽²³²⁾, Grassi⁽²³³⁾, Andrews⁽²³⁴⁾, Ostwald⁽²³⁵⁾, Fabre et Silbermann⁽²³⁶⁾. L'oxyde de carbone possède la propriété de diffuser à travers la fonte portée au rouge (Deville et Troost).

Propriétés chimiques. — L'oxyde de carbone n'entretient pas la combustion; il est inflammable et brûle avec une flamme bleue en pro-

(213) WROBLEWSKI et OLSZEWSKI. C. R. 96-1140-1226-1885; Monatsch. Chem. 4-415. — (214) WROBLEWSKI. Acad. Ber. Wien. 90-667-1884. — (215) WROBLEWSKI. C. R. 98-982-1884; 100-979-1885; Monatsch. Chem. 6-237. — (216) OLSZEWSKI. C. R. 99-706-1884; 100-550-1885. — (217) LIVERSIDGE. Chem. N. 77-216-1898. — (218) BUNSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 93-1. — (219) RAYLEIGH. Proc. Roy. Soc. 62-204-1899. — (220) CARIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-155-1855. — (221) SKIROW. Z. ph. Chem. 41-159-1902. — (222) CROULLEBOIS. An. Ch. Ph. (4)-20-136-1870. — (223) MASCART. C. R. 78-617-679-1874. — (224) THOMSEN. Ph. Mag. (4)-47-455-1874. — (225) O. E. MEYER. An. Ph. Chem. Pogg. 143-14-1871. — (226) WÜLLNER. An. Ph. Chem. Pogg. 144-481-1871. — (227) CIAMICIAN. Monatsch. Chem. 1-656. — (228) WESSENDONCK. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-47-456-1882. — (229) BERTHELOT et MATIGNON. C. R. 116-1533-1895; An. Ch. Ph. (6)-30-547-1895. — (230) BERTHELOT. B. Soc. Ch. 31-227-1879; An. Ch. Ph. (5)-13-11-1878; (5)-23-177-1881. — (231) THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 6-1555-1875; Thermochem. Unters. 2-284. — (232) DULONG. C. R. 7-871-1858. — (233) GRASSI. J. prakt. Chem. 36-193-1845. — (234) ANDREWS. Ph. Mag. (3)-32-521-1884. — (235) OSTWALD. Lehrb. (1)-2-175. — (236) FABRE et SILBERMANN. An. Ch. Ph. (3)-34-450-1851. — (237) VALÉRIUS. D.

duisant de l'acide carbonique. La température de combustion, à l'air libre, est évaluée par le calcul à 1450° (Valérius)⁽²³⁷⁾.

Par suite de l'affinité de ce corps pour l'oxygène (Horstmann)⁽²³⁸⁾, la principale propriété de l'oxyde de carbone consiste dans son pouvoir réducteur qui se manifeste plus ou moins directement.

Par exemple, d'après Moissan, il réduit d'abord le sesquioxyde de fer à l'état d'oxyde magnétique, puis ce dernier composé est ramené à l'état de protoxyde, enfin ce protoxyde fournit le métal.

Il n'est pas oxydé par l'ozone à la température ordinaire, même à la lumière solaire (Remsen et Southworth)⁽²³⁹⁾; mais il se combine à l'oxygène à cette même température sous l'influence de l'acide chromique (Ludwig)⁽²⁴⁰⁾ et de l'amianté platinée (von Kereckhoff)⁽²⁴¹⁾. L'oxygène à l'état naissant n'exalte pas l'oxydation [Dixon et Russell, Russell⁽²⁴²⁻²⁴³⁾].

L'oxyde de carbone décompose l'acide iodique à une faible chaleur avec formation d'acide carbonique et d'iode (Ditte)⁽²⁴⁴⁾. Mélangé d'acide carbonique, il réagit sur l'oxyde de fer ou le fer métallique avec production de carbonate ferreux [Grüner, L. Bell⁽²⁴⁵⁻²⁴⁶⁾].

L'oxyde de carbone réduit, à froid, le chlorure d'or neutre et à la chaleur du rouge, les oxydes de cuivre, de plomb, d'étain, de fer, etc. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal surtout à une douce chaleur (Berthelot)⁽²⁴⁷⁾; il réduit partiellement l'acide sulfureux à la température du rouge (Berthelot)⁽²⁴⁸⁾: $2\text{CO} + \text{SO}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{S}$. Au sujet de la combinaison directe de l'oxyde de carbone avec l'oxygène, on a établi qu'un fil de platine, chauffé à 300°, détermine l'inflammation du gaz; l'éponge de platine agit à la température ordinaire sans s'échauffer beaucoup; le noir de platine rougit dans un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène et la combinaison a lieu avec explosion.

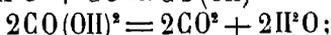
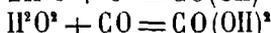
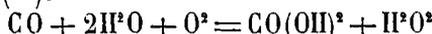
La température d'inflammation d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène est d'environ 650°; il en est à peu près de même pour les mélanges avec l'air. Cette température est abaissée par l'oxyde de cuivre recouvert de palladium entre 100 et 105° (Campbell)⁽²⁴⁹⁾. Si le mélange renferme de l'acide carbonique, sa température d'inflammation est un peu plus élevée [Mallard et Le Chatelier⁽²⁵⁰⁻²⁵¹⁾, Boudouard⁽²⁵²⁻²⁵³⁾, Berthelot et Vicille⁽²⁵⁴⁾].

Héliet a étudié la combinaison dans un mélange de deux volumes d'oxyde de carbone et d'un volume d'oxygène depuis 195° jusqu'à 855°;

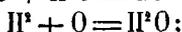
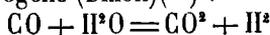
Ac. Belg. (2)-38 n° 12-1874. — ⁽²³⁸⁾ HORTSMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 190-228-1877. — ⁽²³⁹⁾ REMSEN et SOUTHWORTH. Ber. Chem. Gesell. 8-1414-1875. — ⁽²⁴⁰⁾ LUDWIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 162-47-1872. — ⁽²⁴¹⁾ VAN KERCKHOFF. Ar. néerl. 7-230-1872. — ⁽²⁴²⁾ DIXON et RUSSELL. J. Chem. Soc. 71-605-1897. — ⁽²⁴³⁾ RUSSELL. J. Chem. Soc. 77-361-1900. — ⁽²⁴⁴⁾ DITTE. B. Soc. Ch. 13-348-1870. — ⁽²⁴⁵⁾ GRÜNER. C. R. 74-226-1872. — ⁽²⁴⁶⁾ L. BELL. J. Chem. Soc. (2)-7-203-1869. — ⁽²⁴⁷⁾ BERTHELOT. C. R. 112-597-1891. — ⁽²⁴⁸⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-40-365-1883. — ⁽²⁴⁹⁾ CAMPBELL. Am. Chem. J. 17-681. — ⁽²⁵⁰⁾ MALLARD et LE CHATELIER. B. Soc. Ch. (2)-39-4-1883. — ⁽²⁵¹⁾ MALLARD et LE CHATELIER. C. R. 93-145-1076-1881; B. Soc. Ch. (2)-39-270-374-1883. — ⁽²⁵²⁾ LE CHATELIER et BOUDOARD. C. R. 126-1344-1898. — ⁽²⁵³⁾ BOUDOARD. C. R. 128-98-307-322-1522-1899; B. Soc. Ch. (3)-21-269-1899. — ⁽²⁵⁴⁾ BERTHELOT et VIEILLE. B. Soc. Ch. (2)-40-353-1883. — ^(254 a) HELIET. An. Ch.

la quantité d'acide carbonique produite a varié de 0,13 à 65 pour 100 ^(254 a).

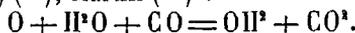
Le palladium hydrogéné [Baumann ⁽²⁵⁵⁾, Traube ⁽²⁵⁶⁾], le palladium et le platine (Traube) ⁽²⁵⁷⁾, en présence d'oxygène et d'eau transforment l'oxyde de carbone en acide carbonique, en même temps qu'il se fait un peu d'eau oxygénée. La combustion du mélange oxyde de carbone et oxygène ne se produit qu'autant qu'il renferme des traces de vapeur d'eau [Dixon ⁽²⁵⁸⁾, Traube ⁽²⁵⁹⁾]. Lothar-Meyer ⁽²⁶⁰⁾ croit cette inflammabilité seulement fort difficile et non pas nulle. Le fait a été expliqué, soit par la formation d'une petite quantité d'eau oxygénée servant de pivot à la réaction (Traube) ⁽²⁵⁹⁾.



soit par formation d'hydrogène (Dixon) ⁽²⁶¹⁾ :



soit enfin simplement en admettant que l'eau elle-même sert de pivot à la réaction (Armstrong) ⁽²⁶²⁾, Martin ⁽²⁶³⁾ :



La dissociation de l'oxyde de carbone à une température très élevée a été démontrée au moyen du tube chaud et froid par Sainte-Claire Deville ⁽²⁶⁴⁾, Berthelot ⁽²⁶⁵⁾.

L'oxyde de carbone se combine directement avec le chlore, mais non avec le brome, même si l'on expose le mélange des deux corps à la lumière directe pendant quelques mois [Schiel, Berthelot, Dyson et Harden ⁽²⁶⁶⁻²⁶⁸⁾]; il se combine aussi directement au potassium; il est réduit par les métaux alcalins (Gay-Lussac et Thénard) ⁽²⁶⁹⁾. L'oxyde de carbone se combine aussi en faible quantité avec le sélénium et le tellure (Berthelot) ⁽²⁷⁰⁾. Il est réduit par le bore à 1200° (Moissan) ^(270 a).

L'oxyde de carbone est absorbé rapidement par l'acide cyanhydrique liquide, sans qu'il y ait combustion (Böttinger) ⁽²⁷¹⁾; les deux gaz ne se combinent pas à la lumière directe (Carstanjen et Schertel) ⁽²⁷²⁾.

Les hydrures de potassium et de sodium donnent, à 550°, avec l'oxyde de carbone, une certaine quantité de formiate alcalin avec dépôt de charbon (Moissan) ⁽²⁷³⁾. Les hydrates de potasse et de soude se combinent à chaud à l'oxyde de carbone en donnant du formiate de potassium (Berthe-

Ph. (7)-10-521-1897. — ⁽²⁵⁵⁾ BAUMANN. Z. physiol. Chem. 5-244-1881. — ⁽²⁵⁶⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 15-2525-1882. — ⁽²⁵⁷⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 15-2854-1882. — ⁽²⁵⁸⁾ DIXON. Chem. N. 46-151-1882. — ⁽²⁵⁹⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 18-1890-1885. — ⁽²⁶⁰⁾ LOTHAR-MEYER. Ber. Chem. Gesell. 19-1099-1886. — ⁽²⁶¹⁾ DIXON. J. Chem. Soc. 49-94-1886. — ⁽²⁶²⁾ ARMSTRONG. J. Chem. Soc. 49-112-1886. — ⁽²⁶³⁾ MARTIN. Chem. N. 81-25-1900. — ⁽²⁶⁴⁾ DEVILLE. C. R. 59-873-1864. — ⁽²⁶⁵⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (6)-24-126-1891. — ⁽²⁶⁶⁾ SCHIEL. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. 2-311-1863. — ⁽²⁶⁷⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 31-227-1879. — ⁽²⁶⁸⁾ DYSON et HARDEN. Chem. N. 70-58-1894. — ⁽²⁶⁹⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD. Recherches 1-266. — ⁽²⁷⁰⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (7)-22-303. — ^(270 a) MOISSAN. C. R. 114-620-1892. — ⁽²⁷¹⁾ BÖTTINGER. Ber. Chem. Gesell. 10-1122-1877. — ⁽²⁷²⁾ CARSTANJEN et SCHELTEL. J. prakt. Chem. (2)-4-49-1871. — ⁽²⁷³⁾ MOISSAN. C. R. 134-261-1902. — ⁽²⁷⁴⁾ BERTHELOT. An.

lot)⁽²⁷³⁾ : $\text{CO} + \text{KHO} = \text{KHKO}^2$. Cette même réaction s'accomplit très lentement et même à la température ordinaire avec le carbonate et le bicarbonate de sodium et le carbonate de calcium. La combinaison a lieu aussi, surtout à 160°, entre l'oxyde de carbone et les alcoolates en formant des homologues de l'acide formique. Ex. : $\text{CH}^3\text{ONa} + \text{CO} = \text{CH}^3\text{CO}^2\text{Na}$. [Berthelot⁽²⁷⁵⁾, Geuther, O. Frœhlich et A. Loos, W. Poetsch, M. Schrœder, Wœhler, Kühemann, Lerch, Brodie⁽²⁷⁶⁻²⁸²⁾].

L'oxyde de carbone est rapidement absorbé par des solutions acides neutres ou ammoniacales de sels cuivreux (F. Leblanc)⁽²⁸³⁾ qui, dans de bonnes conditions, peuvent absorber jusqu'à 20 fois leur volume de gaz. Le sulfate d'ammonium augmente la solubilité (Thomas)⁽²⁸⁴⁾. L'absorption maxima est dans le rapport $\text{CuCl} : \text{CO}$ (Berthelot)⁽²⁸⁵⁾. Au delà d'une certaine limite, l'addition d'oxyde de carbone détermine la formation d'une combinaison cristallisée $4\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \cdot 3\text{CO} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$, ou mieux peut-être, $\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, très altérable à l'air et décomposable par l'eau (Berthelot)⁽²⁸⁶⁾. La chaleur de dissolution de l'oxyde de carbone dans le protochlorure de cuivre acide est en moyenne de + 11^{Cal},37 ; la chaleur de formation des cristaux, rapportée à la formule la plus simple $\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, est 14^{Cal},82 (Hammerl)⁽²⁸⁷⁾.

Dissous dans une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre, l'oxyde de carbone réagit sur l'acétylène, l'aniline, la toluidine, etc., en produisant des combinaisons cristallines assez stables (Harnitz-Harnitzsky)⁽²⁸⁸⁾. L'oxyde de carbone est absorbé par les solutions sulfuriques de permanganate de potassium [Meyer et Recklinghausen, Hirtz et V. Meyer, Engler et Wild^(289 à 291)]. L'oxyde de carbone se combine aussi avec le chlorure de platine pour former les chloroplatinites de carbonyle (P. Schützenberger)⁽²⁹²⁾.

Enfin, l'oxyde de carbone possède la propriété remarquable de se combiner avec le nickel réduit pour donner le nickel carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})^4$ [Mond, Lang et Quincke⁽²⁹³⁾]. Voir l'article *Nickel*. Il paraît susceptible de donner, avec le fer, un composé analogue [Mond et Quincke, Berthelot⁽²⁹⁴⁻²⁹⁵⁾]. L'argent et l'or, fraîchement réduits, le cuivre fondu, le fer au rouge absorbent aussi l'oxyde de carbone [Graham, Stammer⁽²⁹⁶⁻²⁹⁷⁾].

Ch. Ph. (3)-46-477-1856 ; (7)-21-205-1900 ; C. R. 41-955-1855. — (275) BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-5-1-1866. — (276) O. FRÖHLICH et A. LOOS. An. Chem. Pharm. Lieb. 202-288-1880. — (277) W. POETSCH. An. Chem. Pharm. Lieb. 218-56-1885. — (278) M. SCHRÖDER. An. Chem. Pharm. Lieb. 221-54-1883. — (279) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 49-561-1851. — (280) KÜHNEMANN. Jahresb. 180-1864. — (281) LERCH. An. Chem. Pharm. Lieb. 124-20-1862. — (282) BRONIE. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-558-1860. — (283) F. LEBLANC. C. R. 30-485-1850. — (284) THOMAS. Ber. Chem. Gesell. 11-152-1878 ; Chem. N. 37-6-1878. — (285) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (7)-23-32-1901. — (286) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (3)-46-488-1856. — (287) HAMMERL. C. R. 89-97-1879. — (288) HARNITZ-HARNITZSKY. Ber. Chem. Gesell. 9-1606-1876. — (289) V. MEYER et RECKLINGHAUSEN. Ber. Chem. Gesell. 29-2549-1896. — (290) HIRTZ et V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. 29-2828-1896. — (291) ENGLER et WILD. Ber. Chem. Gesell. 30-1669-1897. — (292) P. SCHÜTZENBERGER. B. Soc. Ch. 14-17-1870 ; C. R. 66-666-1868 ; 70-1154 ; An. Ch. Ph. (4)-21-550-1870 ; Suppl. An. Lieb. 8-242-1870. — (293) MOND, LANG et QUINCKE. J. Chem. Soc. 57-749-1890 ; Ber. Chem. Gesell. 23-111-628-1890. — (294) MOND et QUINCKE. Ber. Chem. Gesell. 24-2248-1891. — (295) BERTHELOT. C. R. 112-1345-1891. —

L'action de l'effluve, s'exerçant sur un mélange d'oxyde de carbone avec différents corps, donne : avec la vapeur d'eau, de l'acide formique; avec l'hydrogène, de la formaldéhyde; avec le méthane, de l'acétaldéhyde; avec l'hydrogène sulfuré, de la formaldéhyde et du soufre; avec l'acide chlorhydrique, du chlorure de formyle; avec l'ammoniaque, de la formiamide (Losanitsch et Jovitschitsch)⁽²⁹⁸⁾. Hemptine⁽²⁹⁹⁾ trouve que ces résultats dépendent en grande partie des appareils employés. Nous rappellerons que Berthelot a étudié l'action de l'oxyde de carbone sur différents métaux⁽²⁷⁹⁾; Sabatier et Sanderens, sa décomposition par le fer, le cobalt et le nickel réduits; Joannis, sa combinaison avec le sulfate de cuivre et les métaux ammoniums; Wildermann, Dyson et Harden sa combinaison avec le chlore; Skirow, sa solubilité dans divers mélanges organiques et Harbeck et Lunge, son action sur le platine et le palladium^(500 à 500).

Propriétés physiologiques. — L'oxyde de carbone est un gaz très vénéneux, même à des doses très faibles (F. Leblanc)⁽³¹⁰⁾. Claude Bernard a établi qu'il agissait en se fixant sur les globules rouges du sang, en déplaçant l'oxygène combiné avec ces globules. La combinaison cristalline de l'oxyde de carbone avec l'hémoglobine a été étudiée par Hope-Seyler⁽³¹¹⁾. L'analyse spectrale permet de la distinguer facilement de la combinaison correspondante de l'oxygène avec l'hémoglobine (Vogel)⁽³¹²⁾. Le spectre d'absorption du sang oxycarboné diffère en effet de celui du sang normal par ce fait que les agents réducteurs ne le modifient pas, ce qui arrive au contraire pour le sang oxygéné. Ce dernier offre deux raies sombres qui, sous l'influence d'un réducteur, comme le sulfure d'ammonium, se transforment en une bande noire.

A faible dose, l'air, renfermant une faible quantité d'oxyde de carbone, cause des maux de tête, suivis de syncope, puis d'asphyxie; la proportion de 1 pour 100 dans l'atmosphère suffit pour tuer un moineau en 2 minutes.

L'absorption de l'oxyde de carbone par le sang a été étudiée par Gréhant, Poleck et Biefel⁽³¹³⁻³¹⁴⁾. Nicloux en a trouvé des traces à l'état normal dans le sang. Enfin, récemment, Bottomley et Jackson⁽³¹⁵⁾ ont affirmé l'assimilation de l'oxyde de carbone par les plantes vertes.

Caractères et analyse. — L'oxyde de carbone est caractérisé

⁽²⁹⁸⁾ GRAHAM. Ph. Mag. (4)-32-505-1866. — ⁽²⁹⁷⁾ STAMMER. An. Ph. Chem. Pogg. 82-135; Jahresb. 307-1851. — ⁽²⁹⁸⁾ LOSANITSCH et JOVITSCHITSCH. Ber. Chem. Gesell. 30-135-1897. — ⁽²⁹⁹⁾ HEMPTINE. B. Ac. Belg. (5)-34-269-1894. — ⁽³⁰⁰⁾ SABATIER et SANDERENS. B. Soc. Ch. (3)-29-293-1903. — ⁽³⁰¹⁾ MÜLLER. B. Soc. Ch. (3)-29-24-27-1903. — ⁽³⁰²⁾ MENTREL. C. R. 135-740-1902. — ⁽³⁰³⁾ GÜNTZ et MENTREL. B. Soc. Ch. (3)-29-578-1903. — ⁽³⁰⁴⁾ JOANNIS. C. R. 125-948-1897; 136-615-1902. — ⁽³⁰⁵⁾ CHARPY. C. R. 137-120-1903. — ⁽³⁰⁶⁾ WILDERMANN. Z. ph. Chem. 41-87-1902. — ⁽³⁰⁷⁾ DYSON et HARDEN. J. Chem. Soc. 83-201-1903. — ⁽³⁰⁸⁾ SKIROW. Z. ph. Chem. 41-159-1902. — ⁽³⁰⁹⁾ HARBECK et LUNGE. Z. anorg. Chem. 16-50-1898. — ⁽³¹⁰⁾ F. LEBLANC. An. Ch. Ph. (3)-5-223-1842. — ⁽³¹¹⁾ HOPE-SEYLER. Jahresb. 800-1867. — ⁽³¹²⁾ VOGEL. Ber. Chem. Gesell. 10-792-1877; 11-235-1878. — ⁽³¹³⁾ GRÉHANT. C. R. 70-1182-1870; 118-594-1894. — ⁽³¹⁴⁾ POLECK et BIEFEL. Ber. Chem. Gesell. 10-222-1877. — ⁽³¹⁵⁾ BOTTOMLEY et

par sa combustibilité, par la couleur de sa flamme, par l'absence d'eau et la formation d'acide carbonique pendant la combustion; on a donc dû préalablement séparer ce dernier gaz.

Comme réactifs absorbants, on peut employer la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. Si l'on opère sur un mélange de gaz, il faut avoir eu soin de séparer, au préalable, les hydrogènes phosphoré ou arsénié par le sulfate de cuivre, l'oxygène par le pyrogallate de potassium.

La recherche qualitative de l'oxyde de carbone peut encore se faire par son pouvoir réducteur sur l'azotate d'argent ammoniacal (Berthelot) ⁽³¹⁶⁾, sur le chlorure de palladium (Potain et Drouin) ⁽³¹⁷⁾, sur l'acide iodique à 150° avec mise en liberté d'iode facile à caractériser par l'empois d'amidon [Ditte ⁽³¹⁸⁾, de la Harpe et Reverdin ⁽³¹⁹⁾], par le permanganate de potassium en présence de sels d'argent (Mermet) ⁽³²⁰⁾; enfin, par la méthode physiologique de Vogel ⁽³¹²⁾.

L'oxyde de carbone peut être dosé dans l'eudiomètre; 2 vol. de ce gaz prennent un vol. d'oxygène et produisent 2 vol. de gaz carbonique; la contraction est donc de un tiers et le volume du gaz cherché est le double de cette contraction.

On peut encore doser ce gaz en le brûlant avec l'oxygène en présence d'un fil de palladium porté au rouge (Bunte) ⁽³²¹⁾. Si l'on a affaire à de petites quantités d'oxyde de carbone, on peut employer le procédé basé sur la réduction de l'anhydride iodique à chaud et dosage de l'acide carbonique formé (A. Gautier) ⁽³²²⁾ ou de l'iode mis en liberté (Nicloux) ⁽³²³⁾.

Composition. — La molécule CO d'oxyde de carbone occupe 2 volumes, car la moitié de son poids moléculaire, multiplié par la densité de l'hydrogène, donne la densité de l'oxyde de carbone par rapport à l'air.

En faisant passer l'étincelle électrique dans un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène en excès, on obtient, après détonation, les rapports que nous avons signalés dans un paragraphe précédent. Le poids de 2 vol. d'oxyde de carbone comparé à celui de 2 vol. d'hydrogène est 28; en retranchant 16, poids de 1 vol. d'oxygène, il reste 12, poids de l'atome de carbone.

Applications et industrie. — L'oxyde de carbone, comme nous l'avons dit, est produit industriellement dans les fours métallurgiques où il joue un rôle important comme réducteur dans la préparation de la plupart des métaux et, de plus, il est employé comme combustible gazeux.

ANHYDRIDE CARBONIQUE $\text{CO}_2 = 44$ (C : 27,27; O : 72,73)

État naturel. — L'anhydride carbonique se rencontre en abondance dans la nature et se produit dans les circonstances les plus diverses.

JACKSON. *Chem. N.* **88**-1-1905. — ⁽³¹⁶⁾ BERTHELOT. *C. R.* **112**-597-1891. — ⁽³¹⁷⁾ POTAIN et DROUIN. *C. R.* **126**-958-1898. — ⁽³¹⁸⁾ DITTE. *B. Soc. Ch.* (1)-**13**-518-1870. — ⁽³¹⁹⁾ DE LA HARPE et REVERDIN. *B. Soc. Ch.* (3)-**1**-163-1889. — ⁽³²⁰⁾ MERMET. *R. Soc. Ch.* (3)-**17**-467-1897. — ⁽³²¹⁾ BUNTE. *Ber. Chem. Gesell.* **1125**-1878. — ⁽³²²⁾ A. GAUTIER. *C. R.* **126**-795-871-931-1898. — ⁽³²³⁾ NICLOUX. *C. R.* **126**-746-1898. — ⁽³²⁴⁾ DIEGO FRANCO. *An. Ch. Ph.* (4)-**30**-87-1898.

[A. HÉBERT]

Les volcans en activité ou éteints et les fissures du sol en dégagent d'énormes quantités. On connaît à ce sujet l'exemple classique de la grotte du Chien, près de Naples [Diego Franco ⁽³²⁴⁾, A. Gautier ⁽³²⁵⁾]. Les eaux de sources et de puits doivent leur saveur rafraîchissante au gaz carbonique qu'elles tiennent en dissolution. Ce gaz se rencontre dans un grand nombre d'eaux minérales naturelles : Seltz, Vichy, Spa, etc., dans l'eau de la mer [Jacobsen ⁽³²⁶⁾, Tarnoë ⁽³²⁷⁾], dans la terre. Il est produit dans tous les phénomènes de combustion et de respiration ; les matières carbonées, qui servent à l'éclairage et au chauffage, dégagent, par leur combustion, du gaz carbonique. Ce gaz carbonique se forme par la respiration de tous les êtres vivants : animaux ou végétaux ; il est un des produits de la fermentation alcoolique ; dans la putréfaction, le produit ultime de l'oxydation du carbone est l'anhydride carbonique. Le sang en renferme également [Brande, Mitscherlich, P. Bert, Seltschenoff ⁽³²⁸⁻³²⁹⁾]. Il se rencontre uni aux bases dans les carbonates, si répandus dans les différentes couches de l'écorce terrestre, et même à l'état liquéfié dans un certain nombre de minéraux tels que le quartz (Hartley) ⁽³³⁰⁾. Quoiqu'il existe, à la surface de la terre, un grand nombre de causes de production d'anhydride carbonique, il ne s'accumule cependant pas dans l'atmosphère qui, en moyenne, en renferme 4 dix-millièmes ; les plantes l'absorbent sans cesse à la lumière sous l'influence de la fonction chlorophyllienne, fixent le carbone et exhalent l'oxygène.

Historique. — L'anhydride carbonique est le premier gaz qu'on ait distingué de l'air. Van Helmont, mort en 1644, qui lui donna le nom de gaz ou esprit sylvestre parce qu'il est formé par la combustion du charbon de bois, reconnut qu'il est impropre à la respiration et à la combustion. Il constata sa production dans la fermentation et la putréfaction, dans l'action du vinaigre sur le calcaire et reconnut sa présence dans l'air de la grotte du Chien, dans l'eau minérale de Spa, etc. La fin du xviii^e siècle fut signalée par un grand nombre de travaux exécutés par Cavendish ⁽³³¹⁾, Macbride, Lane, Priestley sur ce gaz que Black nomma air fixe, à cause de sa propriété d'être fixé par les alcalis et par la chaux. Bergmann, constatant son acidité, le nomma acide aérien. Enfin, Lavoisier ⁽³³²⁾ lui donna le nom d'acide carbonique et établit nettement sa nature en montrant que l'oxyde de mercure, qui fournit de l'oxygène lorsqu'on le calcine seul, donne de l'acide carbonique quand on le calcine avec du charbon. Il fit voir en outre que ce gaz est produit par la respiration.

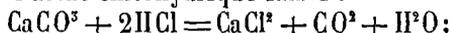
Préparation. — Dans l'industrie, l'anhydride carbonique se prépare soit par calcination des pierres calcaires riches en carbonate de

1875. — ⁽³²⁸⁾ A. GAUTIER. B. Soc. Ch. (3)-29-193-1905. — ⁽³²⁶⁾ JACOBSEN. Ber. Chem. Gesell. 9-1793-1876. — ⁽³²⁷⁾ TARNOË. J. prakt. Chem. (2)-19-404 ; 20-44-1879. — ⁽³²⁸⁾ P. BERT. C. R. 87-628-1878. — ⁽³²⁹⁾ SELTSCHENOFF. Ber. Chem. Gesell. 11-417-1878. — ⁽³³⁰⁾ HARTLEY. J. Chem. Soc. (1)-137-1876 ; (2)-237-1876. — ⁽³³¹⁾ CAVENDISH. Phil. Trans. 1766 et 1784. — ⁽³³²⁾ LA-

chaux, soit par l'action de l'acide sulfurique sur la craie, ainsi que l'on opère dans la fabrication des eaux gazeuses, soit enfin par combustion de charbon dans un excès d'air, ainsi qu'on le produit en métallurgie.

On peut profiter aussi industriellement des dégagements carboniques des sols volcaniques; on prépare ainsi de la céruse ou carbonate de plomb et du bicarbonate de sodium. A Vichy, Hauterive, etc., on utilise, pour la préparation de ce dernier composé, le gaz carbonique qui se dégage des sources. On emploie, dans les mêmes conditions, l'anhydride carbonique produit dans la fermentation du glucose.

Dans les laboratoires, on obtient le gaz carbonique en décomposant le marbre blanc par l'acide chlorhydrique faible :



ou même par l'acide sulfurique [Stenhouse, Förster⁽³⁵³⁻³⁵⁴⁾]. Dans ce dernier cas, il faut agiter sans cesse le milieu où se fait la réaction pour empêcher le sulfate de chaux, qui se forme, de se déposer sur le calcaire et de ralentir la décomposition de ce dernier [Bornträger, Reinsch⁽³⁵⁵⁻³⁵⁶⁾]. On peut aussi établir un courant lent et continu d'acide carbonique par une fermentation régulière de sucre ou des mélasses (Stolba)⁽³⁵⁷⁾.

Formation. — L'anhydride carbonique, en dehors des préparations précédentes, prend encore naissance dans une foule de réactions, notamment dans tous les phénomènes de combustion vive ou lente du carbone ou des corps carbonés et dans l'acte de la respiration.

1° Par oxydation du carbone sous ses divers états : cristallisé, graphique ou amorphe⁽³⁵⁸⁾; 2° par oxydation de l'oxyde de carbone (Bunsen)⁽³⁵⁹⁾; 3° par action de la vapeur d'eau sur le charbon au rouge [A. Naumann et C. Pistor, J. H. Long⁽³⁴⁰⁻³⁴¹⁾]; 4° par le passage d'un mélange de gaz sulfureux et de sulfure de carbone sur du cuivre chauffé au rouge ou par le passage du gaz sulfureux sur du charbon à haute température (Eiloart)⁽³⁴²⁾; 5° par la respiration des animaux et des plantes; 6° dans la fermentation alcoolique transformant le sucre principalement en alcool et gaz carbonique; dans la fermentation forménique de la cellulose, des acétates, donnant du méthane et du gaz carbonique; dans tous les phénomènes de putréfaction; 7° dans la dissociation des carbonates insolubles ou solubles même à l'état de dissolution [Isambert, H. Rose, G. Bischof⁽³⁴³⁻³⁴⁵⁾] ou des bicarbonates (Bineau)⁽³⁴⁶⁾; 8° par

VOISSEN. Mém. Ac. Roy. Sc. 448-1781; An. Crell. (9)-552; (10)-55-1788. — ⁽³⁵³⁾ STENHOUSE. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-125-1858; Polyt. J. Dingler 148-461-1858. — ⁽³⁵⁴⁾ FÖRSTER. Jahresh. 1107-1879. — ⁽³⁵⁵⁾ BORNTRÄGER. Z. anal. Chem. 29-140. — ⁽³⁵⁶⁾ REINSCH. Jahresh. 145-1843. — ⁽³⁵⁷⁾ STOLBA. Chem. Centr. Bl. 5-117-1874. — ⁽³⁵⁸⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (3)-29-106-1905. — ⁽³⁵⁹⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 131-161-1867. — ⁽³⁴⁰⁾ A. NAUMANN et C. PISTOR. Ber. Chem. Gesell. 14-1647-2724-2894-1885. — ⁽³⁴¹⁾ J. H. LONG. An. Chem. Pharm. Lieb. 192-288-1878. — ⁽³⁴²⁾ EILOART. Chem. N. 52-183-1885. — ⁽³⁴³⁾ ISAMBERT. C. R. 86-353-1878. — ⁽³⁴⁴⁾ H. ROSE. An. Chem. Pharm. Lieb. 80-231-1851; 84-107-212-215-1852; An. Ph. Chem. Pogg. 82-545-1851; 85-107-504-1852; 86-99-279-1852; J. prakt. Chem. 53-114-1851; 55-295-458-1852. — ⁽³⁴⁵⁾ G. BISCHOF. Jahresh. 799-1850. — ⁽³⁴⁶⁾ BINEAU. An.

décomposition de tous les carbonates par les acides ou les corps à fonction acide plus énergique que l'acide carbonique; 9° dans l'action de l'oxyde de carbone sur le cobalt et le nickel réduits (Sabatier et Senderens⁽³⁴⁷⁾).

Propriétés physiques. — **Acide carbonique solide.** — D'après Thilorier⁽³⁴⁸⁾, si l'on détent subitement de l'anhydride carbonique liquide, il prend l'état gazeux en produisant sur son passage un nuage blanc dû à de l'anhydride solide. Si l'on dirige le jet dans un sac étroit de toile sèche, la température s'abaisse à -79° et l'anhydride se solidifie sous forme d'une neige blanche.

Loir et Drion⁽³⁴⁹⁾, profitant du froid produit par l'évaporation de l'ammoniac liquéfié et opérant sous une pression de 3 à 4 atmosphères, ont pu solidifier l'acide carbonique sous forme d'une masse incolore et transparente, se divisant en cristaux d'apparence cubique ayant 5 à 4 millimètres de côté, sans action sur la lumière polarisée.

Cet anhydride carbonique possède les tensions suivantes [Faraday⁽³⁵⁰⁾, Regnault^(350a), Cailletet⁽³⁵¹⁾] :

4 ^{atm} ,14 à	$-99^{\circ},4$	5 ^{atm} ,6 à	$-65^{\circ},9$
1 ^{atm} ,56 à	$-77^{\circ},2$	4 ^{atm} ,6 à	$-59^{\circ},4$
2 ^{atm} ,28 à	$-70^{\circ},5$	5 ^{atm} ,33 à	-57°

L'anhydride solide peut être conservé plus longtemps que le liquide; il fond sous une pression de 5 atmosphères (Villard et Jarry⁽³⁵²⁾); l'évaporation est lente à cause de la mauvaise conductibilité de la matière; un flocon, placé sur la peau, ne fait pas éprouver de froid considérable par suite de l'interposition d'un coussin de gaz qui empêche le contact; mais si l'on écrase le flocon, il y a douleur et désorganisation de la peau. Mélangé avec l'éther, l'anhydride solide s'évapore, se dissout et peut faire descendre la température dans le vide jusqu'à -100° [Faraday⁽³⁵³⁾, Loir et Drion⁽³⁴⁹⁾, Regnault⁽³⁵⁴⁾, Berthelot^(355a)]. Cailletet et Colardeau ont démontré que le mélange d'anhydride solide fournit, avec l'éther éthylique, un abaissement de température de -77° et avec le chlorure de méthyle -82° . Le mélange d'acétone et d'anhydride carbonique solide, employé couramment par Moissan dans son laboratoire, lui a donné, avec facilité, une température de -98° , ce qui tient à la grande solubilité de l'anhydride dans ces conditions^(354a). En faisant arriver un courant d'air sec et froid dans ce mélange placé dans un vase de Dewar, on atteint -110° . La densité de l'acide carbonique solide comprimé est de 1,195 environ (Landolt)^(356a); il fond déjà à -65° (Mitchell)⁽³⁵³⁾; d'après Regnault⁽³⁵¹⁾, il fond à -77° sous 767^{mm},3.

Acide carbonique liquide. — L'anhydride carbonique se liquéfie à 0° et sous la pression de 36 atmosphères (Faraday)⁽³⁵³⁾. Loir et Drion⁽³⁴⁹⁾ l'ont liquéfié simplement en profitant du froid produit par l'évaporation de l'ammoniaque liquide. On l'obtenait autrefois au moyen de l'appareil

Ch. Ph. (3)-54-290. — (347) SABATIER et SENDERENS, B. Soc. Ch. (5)-29-5-295-1905. — (348) THILORIER, J. prakt. Chem. 3-109-1854; 6-70-1855; An. Ch. Ph. (2)-60-427-1855. — (349) LOIR et

classique de Thilorier⁽³⁴⁸⁾. Enfin l'anhydride carbonique liquide est aujourd'hui préparé industriellement de la façon suivante : le gaz carbonique est obtenu par la combustion du coke, lavé, transformé en bicarbonate de sodium que l'on décompose ensuite par la chaleur. Le gaz est comprimé à l'aide de pompes compound, d'abord à 6, puis à 25, enfin à 50 ou 60 atmosphères; on le sèche sous pression à l'aide de chlorure de calcium (Gall)⁽³⁵⁵⁾. L'anhydride carbonique liquide est incolore, très soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles volatils, mais ne se mélange pas avec l'eau. Il est un peu soluble dans le pétrole et le sulfure de carbone.

Densité.	0,90 à -20°
—	0,83 à 0°
—	0,60 à 30° (Thilorier) ⁽³⁴⁸⁾ .

Densité à l'état liquide (Cailletet et Mathias)⁽³⁵⁶⁾ :

à -34°.	1,057		à + 6°,8.	0,868
— 25°.	1,016		+ 11°.	0,840
— 11°,5	0,966		+ 15,9.	0,788
— 1,6.	0,910		+ 22,2.	0,726

Densité à l'état de vapeur saturée (Cailletet et Mathias)⁽³⁵⁶⁾ :

à -23°.	0,057		à + 15°,7	0,171
— 5°.	0,085		+ 19°,7	0,201
+ 0°,5	0,098		+ 25°.	0,254
+ 10°,1	0,141		+ 30°,2	0,350

Enfin, au point critique, la densité de l'anhydride liquide, qui est égale à celle de la vapeur saturée, a pour valeur 0,46.

Tensions à différentes températures :

	Faraday.	Mareska et Donny.
	atm.	atm.
à -59°,4	4,6	»
— 20°,0	21,5	23,6
— 15°,0	24,7	25,3
0°,0	38,5	36,0
+ 10°,0	»	46,0
+ 19°,0	»	57,0
+ 34°,5	»	80,0

Andrews a déterminé, pour l'anhydride carbonique fortement condensé, les rapports qui lient la température, la pression et le volume. Ce gaz se comprime beaucoup plus que l'air; une même pression

$$\text{à } 10^{\circ},76 \text{ réduit un vol. d'air à } \frac{1}{47,81}$$

$$\text{et à } 13^{\circ},22 \quad \text{—} \quad \text{d'acide carbonique à } \frac{1}{77,09}.$$

DRON. C. R. 52-748-1861. — ⁽³⁵⁰⁾ FARADAY. Trans. 1-155-1845. — ^(350 a) REGNAULT. Mém. Acad. 26-355-1862. — ⁽³⁵¹⁾ CAILLETET. Ar. Genève, 66-16-1878. — ^(351 a) MOISSAN. C. R. 133-768-1901. — ⁽³⁵²⁾ MITCHELL. An. Chem. Pharm. Lieb. 37-545-1841. — ⁽³⁵³⁾ FARADAY. Phil. Trans. 160-1823. — ⁽³⁵⁴⁾ REGNAULT. C. R. 28-325-1849; An. Ch. Ph. (3)-26-257-1849. — ⁽³⁵⁵⁾ GALL. B. Soc. Ch. (5)-1-227-1889. — ^(355 a) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-14-442-1878. — ⁽³⁵⁶⁾ CAILLETET et MATHIAS. C. R. 102-1201-1886. — ^(356 a) LANDOLT. Ber. Chem. Gesell.

Si la pression est alors amenée à 48,8 atmosphères, la liquéfaction commence et, par une faible augmentation de pression, le volume du gaz est réduit à celui du liquide. La courbe, qui représente les variations de volumes en fonction des variations de pressions, manifeste une chute

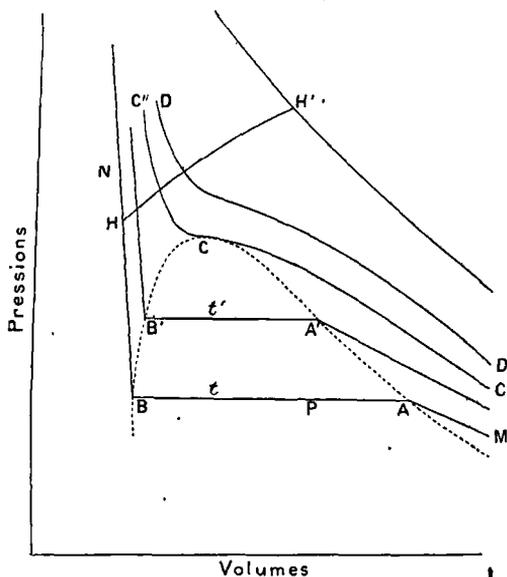


Fig. 1.

brusque et marche ensuite parallèlement à l'axe des volumes (fig. 1); pour les pressions plus fortes, elle est presque droite et parallèle à l'axe des pressions représentant alors des volumes liquides qui varient relativement peu avec la pression. A 21°,5, si l'on comprime davantage le gaz, le passage de l'état gazeux à l'état liquide se fait encore assez brusquement; mais à 31°,1, si l'on augmente la pression de 75 à 75 atmosphères, on passe d'un état à l'autre d'une façon insensible (C'C''); il suffit d'abaisser la température pour que, sans

condensation nouvelle, le tube se trouve rempli de liquide visible. C'est à 50°,92 que le gaz carbonique perd la faculté de se transformer en un liquide visible, par l'effet seul de la compression; cette température est le point critique de l'anhydride carbonique [Andrews, Recknagel⁽⁵³⁷⁻⁵³⁸⁾]; au delà de cette température, la liquéfaction n'a lieu sous aucune pression. Cailletet⁽⁵³⁹⁾. Sarrau⁽⁵⁶⁰⁾ a calculé, au moyen des tables de Clausius, les volumes spécifiques de l'acide carbonique à l'état liquide et à l'état de vapeur saturée; ces valeurs diffèrent peu de celles obtenues expérimentalement par Cailletet et Mathias.

Dewar⁽⁵⁶¹⁾ a repris cette étude de la température et de la pression critique de l'acide carbonique.

L'anhydride carbonique liquide ne conduit pas la chaleur ni l'électricité. Il transforme le carbonate de potassium en bicarbonate, dissout faiblement l'iode en violet pâle; il est sans action sur le sodium à la température ordinaire [Cailletet⁽⁵⁶²⁾, Gore, Channing⁽⁵⁶³⁻⁵⁶⁴⁾].

17-509-1884. — ⁽⁵³⁷⁾ ANDREWS, Chem. N. 21-101-1870. — ⁽⁵³⁸⁾ RECKNAGEL, An. Ph. Chem. Pogg. Supp. 5-503-1871. — ⁽⁵³⁹⁾ CAILLETET, C. R. 90-210-1880. — ⁽⁵⁶⁰⁾ SARRAU, C. R. 101-1445-1885. — ⁽⁵⁶¹⁾ DEWAR, Chem. N. 54-27-1885. — ⁽⁵⁶²⁾ CAILLETET, C. R. 75-1271-1875. — ⁽⁵⁶³⁾ GORE, Proc. Roy. Soc. 11-85-1861; Chem. N. 50-124-1884; Jahresb. 109-1861; 567-1884. — ⁽⁵⁶⁴⁾ CHANNING, Jahresb. 334-1847; Pharm. Centralhalle 48-395-1848. —

Point d'ébullition de l'anhydride carbonique liquide (Villard et Jarry) ⁽³⁶⁵⁾.

à 5 ^{atm} , 1	— 56°, 7
1 ^{atm}	— 79°
5 ^{mm}	— 125°

Anhydride carbonique gazeux. — Gaz incolore, liquéfiable sous une forte pression et à une basse température (voir ci-dessus). Sa densité, rapportée à l'air, est de 1,5241 (Regnault) ⁽³⁶⁶⁾; de 1,52909 (Lord Rayleigh) ⁽³⁶⁷⁾ et de 22 par rapport à l'hydrogène; 1 lit. de gaz carbonique à 0° et sous 760^{mm}, pèse 1^{gr},977414. Sa densité étant élevée, on peut le verser d'un vase dans un autre comme un liquide, et, pour la même raison, il s'accumule dans les parties les plus basses des mines, des puits, des sources où il s'est dégagé. Sa densité n'est pas proportionnelle à la pression, si ce n'est entre des limites rapprochées. Le coefficient de dilatation entre 0° et 100° est 0,003719 (Regnault) ⁽³⁶⁸⁾; 0,00366087 (Magnus). D'après Amagat ⁽³⁶⁹⁾, par rapport au coefficient de dilatation de l'air 0,00567, celui du gaz carbonique serait :

à 0°.	0,003724	à 150°.	0,003690
50°.	0,003704	200°.	0,003687
100°.	0,003695	250°.	0,003682

La loi de Mariotte ne s'applique à ce gaz que sous de faibles pressions, comme celle d'un tiers d'atmosphère, et aux environs de 100° [Amagat ⁽³⁷⁰⁾, Blaserna, Mascart, Roth ⁽³⁷¹⁻³⁷³⁾]. Le coefficient de détente de l'acide carbonique reste constant depuis 1 jusqu'à 5 atmosphères (Cazin) ⁽³⁷⁴⁾.

Son pouvoir réfringent est de 1,526 (Dulong). A 21° et jusqu'à 19 atmosphères, l'indice de réfraction n du gaz carbonique pour la raie D est fourni par la relation $n - 1 = 0,000540 p (1 + 0,0076 p + 0,000005 p^2)$, p étant la pression en mètres de mercure. L'indice à 0° et sous 760^{mm} est de 1,000448, valeur plus faible que celle donnée par Mascart (1,000454) et se rapprochant de celle fournie par Dulong (1,000449). (J. Chappuis et C. Rivière) ⁽³⁷⁵⁾. Le pouvoir dispersif de l'anhydride carbonique a été étudié par Croullebois ⁽³⁷⁶⁾, son spectre lumineux par Wüllner ⁽³⁷⁷⁾.

La chaleur spécifique de l'acide carbonique, aux très hautes températures, a été étudiée par Mallard et Le Chatelier, Berthelot et Vieille ⁽³⁷⁸⁻³⁷⁹⁾.

Le gaz carbonique est soluble dans l'eau et l'alcool. L'eau en dissout environ 1 vol. à la température ordinaire; les coefficients d'absorption du gaz carbonique, c'est-à-dire les volumes réduits à 0° et sous 760^{mm}

⁽³⁶⁵⁾ VILLARD et JARRY. C. R. 120-1415-1895. — ⁽³⁶⁶⁾ REGNAULT. Jahresh. 135-1847; 89-1863. — ⁽³⁶⁷⁾ LORD RAYLEIGH. Proc. Roy. Soc. 62-204-1899. — ⁽³⁶⁸⁾ AMAGAT. C. R. 68-1170-1869; 73-183-1874. — ⁽³⁶⁹⁾ JOLY. An. Ph. Chem. Pogg. Jubelband, 82-1874. — ⁽³⁷⁰⁾ AMAGAT. C. R. 73-183-1871; 90-995-1880; 93-306-1881. — ⁽³⁷¹⁾ BLASERNA. C. R. 69-132-1869. — ⁽³⁷²⁾ MASCART. C. R. 78-617-1874. — ⁽³⁷³⁾ ROTH. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-11-1-1880. — ⁽³⁷⁴⁾ CAZIN. An. Ch. Ph. (4)-20-271-1870. — ⁽³⁷⁵⁾ J. CHAPPUIS et C. RIVIÈRE. C. R. 103-37-1886. — ⁽³⁷⁶⁾ CROULLEBOIS. C. R. 67-692-1868; An. Ch. Ph. (4)-20-156-177-1870. — ⁽³⁷⁷⁾ WÜLLNER. An. Ph. Chem. Pogg. 144-481-1871. — ⁽³⁷⁸⁾ MALLARD et LE CHATELIER. C. R. 93-1014-1881; B. Soc. Ch. (2)-39-271-1883. — ⁽³⁷⁹⁾ BERTHELOT et VIEILLE. B. Soc. Ch. (2)-41-566-1884. —

qu'un volume d'eau dissout sous la pression normale aux diverses températures, sont : (Bunsen)⁽³⁸⁰⁾

	Eau.	Alcool.
à 0°	1,7977	4,5295
5°	1,4497	3,8908
10°	1,1847	5,5140
15°	1,0020	3,1995
20°	0,9014	2,9465

L'eau dissout sensiblement le même volume, quelle que soit la densité du gaz, et, par suite, le poids de gaz absorbé s'accroît à peu près proportionnellement à la pression; mais cette loi n'est pas rigoureuse, le volume de gaz carbonique ne variant pas régulièrement en raison inverse de la pression (Regnault). Sous une pression donnée, le volume de gaz absorbé diminue à mesure que la température augmente.

D'après Henry et Dalton, à température égale, les coefficients d'absorption sont en raison directe des pressions et l'on aurait pour des pressions P_1 et P_{1+n} auxquelles correspondent les deux coefficients A_1 et A_{1+n} :

$$\frac{A_{1+n}}{A_1} = \frac{P_{1+n}}{P_1} = 0$$

De Khanikoff et Louguinine⁽³⁸¹⁾ ont trouvé, au contraire, que cette différence n'était jamais nulle et qu'elle croissait régulièrement avec l'augmentation de pression. A l'ébullition, tout le gaz s'échappe; de là provient la décomposition des solutions de bicarbonates terreux avec départ de gaz carbonique et dépôt du carbonate correspondant insoluble.

Sous de fortes pressions, la solubilité de l'acide carbonique dans l'eau est soumise aux règles suivantes : 1° à température constante, le coefficient de saturation, c'est-à-dire la quantité de gaz, en centimètres cubes à 0° et sous 760^{mm}, que dissout 1 cent. cube d'eau croît beaucoup moins vite que la pression, mais en tendant vers une certaine limite; 2° à pression constante, ce coefficient augmente lorsque la température s'abaisse.

On trouve, en effet, les chiffres suivants : (Wroblewski)⁽³⁸²⁾.

Pression	1 ^{atm}	5 ^{atm}	10 ^{atm}	20 ^{atm}	30 ^{atm}
Coefficient de saturation.. { à 0°.	1,797	8,65	16,05	26,65	33,74
à 12°.	1,086	5,45	9,65	17,11	23,25

La solubilité du gaz carbonique dans l'alcool a été étudiée par A. Blümcke, O. Müller⁽³⁸³⁻³⁸⁴⁾; dans le chloroforme par Woukoloff⁽³⁸⁵⁾; dans le pétrole par St-Guiwascz et Al. Walfisz⁽³⁸⁶⁾. L'absorption du gaz carbonique par l'acide sulfurique a été étudiée par Rogers, Noak⁽³⁸⁷⁻³⁸⁸⁾.

Le coefficient d'absorption du gaz carbonique dans une solution de

⁽³⁸⁰⁾ BUNSEN. Méthodes gazométr. 1858. — ⁽³⁸¹⁾ DE KHANIKOFF et LOUGUININE. An. Ch. Ph. (4)-14-412-1867. — ⁽³⁸²⁾ WROBLEWSKI. C. R. 94-1555-1882. — ⁽³⁸³⁾ A. BLÜMCKE. Jahrb. 79-1887; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-30-243-1887. — ⁽³⁸⁴⁾ O. MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-37-24-1889. — ⁽³⁸⁵⁾ WOUKOLOFF. C. R. 109-62-1889. — ⁽³⁸⁶⁾ SAINT-GUIWASCZ et AL. WALFISZ. Jahrb. 99-1887; Z. ph. Chem. 1-70-1888. — ⁽³⁸⁷⁾ ROGERS. Jahrb. 534-1847. — ⁽³⁸⁸⁾ NOAK.

chlorure de sodium à 15 pour 100, de phosphate et de carbonate de sodium, est deux fois plus faible que dans l'eau (Fernet)⁽³⁸⁹⁾. Pour l'absorption par les solutions de sulfate de calcium ou de magnésium et par les autres solutions salines, voir Buchanan, Setchénoff⁽³⁹⁰⁻³⁹⁴⁾.

La rapidité de la diffusion du gaz carbonique dans un tube capillaire, comparée à celle de l'oxygène est de 0,72. Graham⁽³⁹³⁾ a étudié la diffusion de ce gaz. Le gaz carbonique ne se diffuse pas à travers le platine au rouge (Sainte-Claire Deville)⁽³⁹³⁾; il se diffuse à travers le gypse au rouge, s'il est sec. [Matteucci, Brimmeyer⁽³⁹⁴⁻³⁹⁸⁾]. Coefficient de diffusion du gaz carbonique à travers l'eau : 1,4; à travers l'alcool : 2,7 pour 24 heures et par centimètre cube [Stephan⁽³⁹⁶⁾, Obermayer, Waitz, Hüfner, Winkelmann⁽³⁹⁷⁻⁴⁰⁰⁾]. Pour le coefficient de frottement, voir O. E. Meyer, Wiedemann, O. Schumann, Hollmann, Pagliani et Battelli⁽⁴⁰¹⁻⁴⁰⁵⁾.

L'absorption des rayons solaires par le gaz carbonique a été étudiée par Lecher⁽⁴⁰⁶⁾; l'absorption des rayons calorifiques, par Keeler, Röntgen⁽⁴⁰⁷⁻⁴⁰⁸⁾.

La résistance électrique a été mesurée par Villari⁽⁴⁰⁹⁾; la constante diélectrique par Boltzmann, Klemencic⁽⁴¹⁰⁻⁴¹¹⁾; la rotation électromagnétique du plan de polarisation, par H. Becquerel⁽⁴¹²⁾. Voir aussi Walker sur la constitution des solutions aqueuses, Bigelow sur l'influence de l'acide carbonique sur la conductibilité des électrolytes⁽⁴¹³⁻⁴¹⁴⁾.

La conductibilité pour le son a été déterminée par C. Bender⁽⁴¹⁵⁾; et la conductibilité pour la chaleur par Winkelmann, Grätz⁽⁴¹⁶⁻⁴¹⁷⁾.

Chaleur spécifique à pression constante (Regnault)⁽⁴¹⁸⁾.

Entre - 50 et + 10°	0,18427
— + 10 et + 100°	0,20246
— + 10 et + 200°	0,21692

Voir aussi Jamin et Richard, Röntgen, Amagat, Wüllner, Müller⁽⁴¹⁹⁻⁴²³⁾.

Jahresb. 534-1847. — ⁽³⁸⁹⁾ FERNET. An. Ch. Ph. (3)-47-560-1856. — ⁽³⁹⁰⁾ J. BUCHANAN. Jahresb. 43-1874; Proc. Roy. Soc. 22-192-485-1874. — ⁽³⁹¹⁾ SETCHÉNOFF. B. Soc. Ch. (2)-46-821-1886; An. Ch. Ph. (6)-25-226-1892. — ⁽³⁹²⁾ GRAHAM. Jahresb 19-1863; Ph. Mag. (4)-26-409-1863; Proc. Roy. Soc. 12-611-1863; Chem. N. 8-79-91-1863; C. R. 57-181-1863; An. Ph. Chem. Pogg. 120-415-1863; An. Ch. Ph. (4)-1-154-1864; J. prakt. Chem. 2-350. — ⁽³⁹³⁾ DEVILLE. C. R. 56-977-1863. — ⁽³⁹⁴⁾ MATTEUCCI. C. R. 57-251-1863. — ⁽³⁹⁸⁾ BRIMMEYER. Jahresb. 21-1857. — ⁽³⁹⁶⁾ STEPHAN. Jahresb. 46-1878. — ⁽³⁹⁷⁾ OBERMAYER. Jahresb. 64-1880. — ⁽³⁹⁸⁾ WAITZ. Jahresb. 81-1882; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-17-201-1882. — ⁽³⁹⁹⁾ HÜFNER. Jahresb. 84-1882; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-16-253-1882. — ⁽⁴⁰⁰⁾ WINKELMANN. Jahresb. 138-1884; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-22-1-1884. — ⁽⁴⁰¹⁾ O. E. MEYER. Jahresb. 45-1871; An. Ph. Chem. Pogg. 143-14-1871. — ⁽⁴⁰²⁾ WIEDEMANN. Jahresb. 75-1878. — ⁽⁴⁰³⁾ O. SCHUMANN. Jahresb. 87-1884; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-23-353-1884. — ⁽⁴⁰⁴⁾ HOLLMANN. Jahresb. 85-1886. — ⁽⁴⁰⁵⁾ PAGLIANI et BATELLI. Jahresb. 113-1886; An. Ph. Chem. Pogg. (2) Beibl. 10-81-1886. — ⁽⁴⁰⁶⁾ LECHER. Jahresb. 125-1881; 114-1882; An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-82-851. — ⁽⁴⁰⁷⁾ KEELER. Jahresb. 166-1884. — ⁽⁴⁰⁸⁾ RÖNTGEN. Jahresb. 167-1884; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-23-1-259-1884. — ⁽⁴⁰⁹⁾ VILLARI. Jahresb. 106-1872. — ⁽⁴¹⁰⁾ BOLTZMANN. Jahresb. 145-1874. — ⁽⁴¹¹⁾ KLEMENCIC. Jahresb. 226-1885. — ⁽⁴¹²⁾ H. BECQUEREL. C. R. 90-1407-1880. — ⁽⁴¹³⁾ WALKER. J. Chem. Soc. 83-182-1905. — ⁽⁴¹⁴⁾ BIGELOW. Phys. Chem. 7 n° 5-327-1903. — ⁽⁴¹⁵⁾ C. BENDER. Ber. Chem. Gesell. 665-1873; Jahresb. 7-1873. — ⁽⁴¹⁶⁾ WINKELMANN. Jahresb. 78-1876; 98-1877; 76-1878; 116-1883. — ⁽⁴¹⁷⁾ GRÄTZ. Jahresb. 1099-1881; 116-1883; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-14-232-1881. — ⁽⁴¹⁸⁾ REGNAULT. C. R. 36-376-1853. — ⁽⁴¹⁹⁾ JAMIN et RICHARD. C. R. 71-336-1870. — ⁽⁴²⁰⁾ RÖNTGEN. Jahresb. 56-1873;

La chaleur de volatilisation a été déterminée par Regnault⁽⁴²⁴⁾; la chaleur d'absorption, par Chappuis⁽⁴²⁵⁾; la capacité calorifique, par Berthelot et Vieille⁽⁴²⁶⁾.

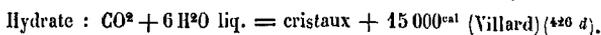
Thermochimie. — La chaleur de vaporisation moléculaire a été déterminée par Mathias^(426 a). Elle est :

$$\begin{aligned} \text{à } 0^{\circ} & \dots\dots\dots = 2470^{\text{cal}} \\ \text{à } 15^{\circ},6 & \dots\dots\dots = 1770^{\text{cal}} \end{aligned}$$

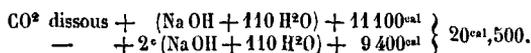
Chaleur de formation (Berthelot et Petit)^(426 b) :

C diamant	+ O ² = CO ² gaz	+ 94 510 ^{cal}
—	+ O ² = CO ² dissous	+ 99 910 ^{cal}
C graphite	+ O ² = CO ² gaz	+ 94 810 ^{cal}
—	+ O ² = CO ² dissous	+ 100 410 ^{cal}
C amorphe	+ O ² = CO ² gaz	+ 97 650 ^{cal}
—	+ O ² = CO ² dissous	+ 105 250 ^{cal}

Chaleur de dissolution de CO² dans l'eau + 5600^{cal} (Berthelot)^(426 c) :



Neutralisation (Berthelot)^(426 e) :



Formation de CO² en partant de CO (Berthelot et Vieille) :

Température ordinaire	+ 68 300 ^{cal}
Vers 3000 ^o	+ 37 000 ^{cal}
Vers 4500 ^o	+ 28 000 ^{cal}

Propriétés chimiques. — Le gaz carbonique, passant dans un tube rempli de fragments de porcelaine et porté à 1300°, est dissocié (Sainte-Claire Deville)⁽⁴²⁸⁾. D'après Mallard et Le Chatelier⁽⁴²⁹⁾, ce phénomène ne devient sensible qu'au-dessus de 1800°.

L'acide carbonique, traversé par une série d'étincelles d'induction, se décompose rapidement. Cette décomposition ne dépasse pas un certain terme, mais elle ne tend vers aucune limite fixe (Berthelot)⁽⁴³⁰⁾. Suivant Dixon et Lowe⁽⁴³¹⁾, cette décomposition, pour l'acide carbonique rigoureusement sec, peut atteindre un maximum de 45 pour 100, pour une pression de 100 millimètres. La décomposition est d'autant plus forte que l'étincelle est plus courte et la pression plus faible [Pflücker, Buff et W. Hofmann, Jean, P. et A. Thénard, Collie, Losanitsch et Jovitschitsch^(432 à 437)].

An. Ph. Chem. Pogg. 148-580-1875. — (424) AMAGAT. C. R. 77-325-1875. — (425) WÜLLNER. Jahresh. 73-1878; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-4-321-1878. — (426) MÜLLER. Jahresh. 157-1885; An. Ph. Chem. Pogg. (2)-18-94-1885. — (426 a) REGNAULT. Jahresh. 66-1874. — (426 b) CHAPPUIS. Jahresh. 145-1885. — (426 b) BERTHELOT et VIEILLE. C. R. 98-770-852. — (426 c) MATHIAS. Ann. ch. ph. (6)-21-150-1890. — (426 d) BERTHELOT et PETIT. Ann. ch. ph. (6)-18-10-1889. — (426 e) BERTHELOT. Ann. ch. ph. (4)-29-470-1875. — (428 d) VILLARD. C. R. 119-368-1894. — (427) THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 6-710-1875. — (428) DEVILLE. C. R. 56-495-729-1865; 60-517-1865. — (429) MALLARD et LE CHATELIER. C. R. 93-1076-1881. — (430) BERTHELOT. C. R. 68-1055-1107-1656. — (431) DIXON et LOWE. J. Chem. Soc. 47-571-1885. — (432) PFLÜCKER. Jahresh. 25-1858; An. Ph. Chem. Pogg. 105-67-1858. — (433) BUFF et W. HOFMANN. Jahresh. 26-1860; An. Chem. Pharm. Lieb. 113-129-1860. — (434) JEAN. C. R. 76-1015-1082-1205-1875. — (435) P.

Sous l'influence de l'effluve électrique, le même gaz se décompose partiellement (4 à 8 pour 100) en oxyde de carbone et oxygène fortement ozonisé (A. Thénard)⁽⁴³⁸⁾. Ces études ont été reprises par Berthelot, Chappuis et Hautefeuille⁽⁴³⁹⁻⁴⁴⁰⁾.

Le gaz carbonique, jusqu'à 900°, n'est pas réduit par l'hydrogène (Naumann et Pistor)⁽⁴⁴¹⁾. Suivant Dixon⁽⁴⁴²⁾, l'hydrogène réduit l'acide carbonique au contact du platine chauffé au rouge; la réaction serait limitée, mais deviendrait complète si l'on absorbe l'eau au fur et à mesure de sa production [Deville et Troost, Boudouard, Collie⁽⁴⁴³⁻⁴⁴⁵⁾].

L'anhydride carbonique n'est pas inflammable et n'entretient pas la combustion.

Le soufre bouillant est sans action sur l'acide carbonique; mais un mélange de ce gaz et de vapeur de soufre passant dans un tube au rouge, subit une réaction très faible; il se forme 2 volumes d'oxysulfure de carbone, 1 volume d'oxyde de carbone et 1/2 volume de gaz sulfureux pour 100 volumes de gaz (Berthelot)⁽⁴⁴⁶⁾. Le phosphore et le bore, en présence d'un alcali, agissant au rouge, enlèvent tout l'oxygène de l'anhydride carbonique. Au rouge sombre, le bore pur réduit le gaz carbonique avec incandescence (Moissan)^(270 a). Le carbone, à la même température, s'empare de la moitié de l'oxygène en formant de l'oxyde de carbone.

Le potassium et le sodium, chauffés au rouge dans l'acide carbonique sec, le décomposent et brûlent en formant un dépôt de charbon mélangé de carbonate alcalin. Le gaz carbonique, agissant sur l'amalgame de potassium à 2 pour 100 à la température d'ébullition du mercure, donne naissance à de l'acide oxalique; ce dernier corps se forme en moindre proportion si l'on remplace le potassium par du sodium (Drechsel)⁽⁴⁴⁷⁾. Le calcium, au rouge sombre, réduit l'anhydride carbonique avec formation de carbure de calcium et de chaux vive (Moissan)^(447 a). De même le magnésium chauffé donne un dépôt de carbone (Winkler)⁽⁴⁴⁸⁾. En présence de l'eau, avec les amalgames alcalins, on obtient de l'acide formique [Lieben, Kippenberger, Bach⁽⁴⁴⁹⁻⁴⁵¹⁾].

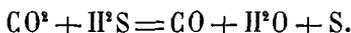
Le fer au rouge s'empare aussi de la moitié de l'oxygène du gaz carbonique en donnant de l'oxyde de carbone (Thénard) et du protoxyde de fer cristallin (Tissandier)⁽⁴⁵²⁾. Le zinc, le cuivre et le nickel agissent de la même manière, dans certaines limites [Lautemann, Perrot, Bell⁽⁴⁵³⁻⁴⁵⁵⁾].

et A. THÉNARD. C. R. 76-517-983-1048. — ⁽⁴³⁶⁾ COLLIE. J. Chem. Soc. 79-1063-1901. — ⁽⁴³⁷⁾ LOSAMTSCH et JOVITSCHITSCH. Ber. Chem. Gesell. 30-135-1897. — ⁽⁴³⁸⁾ A. THÉNARD. C. R. 74-1280-1872; 75-118. — ⁽⁴³⁹⁾ BERTHELOT. Essais de mécanique chimique, 2-377. — ⁽⁴⁴⁰⁾ CHAPPUIS et HAUTEFEUILLE. C. R. 91-228-317. — ⁽⁴⁴¹⁾ NAUMANN et PISTOR. Ber. Chem. Gesell. 18-2724-1885. — ⁽⁴⁴²⁾ DIXON. J. Chem. Soc. 49-94-1886. — ⁽⁴⁴³⁾ DEVILLE et TROOST. 56-977-1863. — ⁽⁴⁴⁴⁾ BOUDOUARD. B. Soc. Ch. (3)-25-484-1901. — ⁽⁴⁴⁵⁾ COLLIE. J. Chem. Soc. 79-1063-1901. — ⁽⁴⁴⁶⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-40-562-1883. — ⁽⁴⁴⁷⁾ DRECHSEL. Z. Chem. (nouvelle série) 4-120-1868; J. Chem. Soc. (2)-6-421-1868. — ^(447 a) MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-18-308-1899. — ⁽⁴⁴⁸⁾ WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 23-2642-1890. — ⁽⁴⁴⁹⁾ LIEBEN. Monatsch. Chem. 46-211; 48-582. — ⁽⁴⁵⁰⁾ KIPPENBERGER. Chem. Zeit. 19-1269-1894. — ⁽⁴⁵¹⁾ BACH. C. R. 126-479-1898. — ⁽⁴⁵²⁾ TISSANDIER. C. R. 74-551-1872. — ⁽⁴⁵³⁾ LAUTEMANN. Jahreshb. 597-1858; 68-1860; An. Chem. Pharm. Lieb. 109-301-1859; 113-258-1860. — ⁽⁴⁵⁴⁾ PERROT. C. R. 48-53-1859. — ⁽⁴⁵⁵⁾ J. BELL. Chem. N. 23-258-267-1871; Jahreshb. 263-

L'anhydride carbonique est également susceptible de s'unir aux hydrures alcalins pour donner naissance à un formiate $\text{CO}^2 + \text{KH} = \text{C.H.KO}^2$ (Moissan) ⁽⁴⁵⁰⁾; la réaction commence vers 15°. Si l'on opère avec de l'anhydride carbonique gazeux absolument sec, la réaction ne se produit pas, même entre les limites de température de -85° à $+54^\circ$; mais dans cet intervalle, la trace d'eau-correspondant à la tension de vapeur de la glace à -85° suffit pour déterminer la réaction grâce à la chaleur qu'elle dégage par décomposition violente d'une petite quantité d'hydrure alcalin; une fois amorcée, la réaction continue jusqu'à ce qu'elle soit totale.

Le gaz carbonique, en solution dans l'eau, est réduit à l'état d'aldéhyde formique par le palladium hydrogéné (Bach) ⁽⁴⁵¹⁾.

Un mélange à volumes égaux d'anhydride carbonique et d'hydrogène sulfuré, passant à travers un tube chauffé au rouge, donne la réaction (Köhler) ⁽⁴⁵⁷⁾.



Le gaz carbonique, mélangé de sulfure de carbone, fournit, en passant sur du cuivre au rouge, de l'oxyde de carbone (Eiloart) ⁽⁴⁵⁸⁾.

L'anhydride carbonique est sans action sur les bases alcalines ou alcalino-terreuses anhydres ou à l'état d'hydrates définis [Kolb, Scheibler ⁽⁴⁵⁹⁻⁴⁶⁰⁾, Frésenius, Kreusler, Finkener, Hayer ⁽⁴⁶¹⁻⁴⁶⁴⁾]. Cependant la chaux vive convenablement préparée, chauffée à la température de ramollissement du verre et soumise de suite à l'action du gaz carbonique sec, est portée à l'incandescence en formant un mélange dont la composition se rapproche de la formule $2\text{CaO}, \text{CO}^2$ (Raoult) ⁽⁴⁶⁵⁾.

À l'état de dissolution, les bases solubles absorbent le gaz carbonique en donnant naissance à des carbonates solubles pour les bases alcalines, insolubles pour les bases alcalino-terreuses; un excès d'acide carbonique est susceptible de redissoudre ces derniers précipités en formant des bicarbonates solubles.

L'oxyde d'étain, le chlorure ferreux, la poudre de zinc réduisent aussi le gaz carbonique à l'état d'oxyde de carbone [Wagner, Noak, Ludwig ^(466 à 468)]. En présence d'un peu d'eau et d'un mélange de sulfate ferreux et de phosphate de sodium, le gaz carbonique est ramené peu à peu à l'état d'oxyde de carbone (Horsford) ⁽⁴⁶⁹⁾.

L'anhydride carbonique sec n'a pas d'action sur le papier de tournesol; en dissolution dans l'eau, il colore le tournesol en rouge vineux ou en rouge pelure d'oignon si la solution est saturée sous une forte pression.

1871. — ⁽⁴⁵⁶⁾ MOISSAN. C. R. **134**-261-1902; **136**-725-1905. — ⁽⁴⁵⁷⁾ KÖHLER. Ber. Chem. Gesell. **11**-205-1878. — ⁽⁴⁵⁸⁾ EILOART. Chem. N. **52**-185-1885; Jahresh. 456-1885. — ⁽⁴⁵⁹⁾ KOLB. C. R. **64**-861-1867. — ⁽⁴⁶⁰⁾ SCHEIBLER. Ber. Chem. Gesell. **19**-1975-1886. — ⁽⁴⁶¹⁾ FRÉSENIUS. Z. anal. Chem. **5**-87; Jahresh. 784-1866. — ⁽⁴⁶²⁾ KREUSLER. Z. anal. Chem. **5**-216; Jahresh. 845-1866. — ⁽⁴⁶³⁾ FINKENER. Ber. Chem. Gesell. **19**-2958-1886; Jahresh. 594-1886. — ⁽⁴⁶⁴⁾ HAYER. Ber. Chem. Gesell. **19**-3222-1886; Jahresh. 594-1886. — ⁽⁴⁶⁵⁾ RAULT. C. R. **92**-189-1110-1457-1881. — ⁽⁴⁶⁶⁾ WAGNER. Jahresh. 250-1054-1879. — ⁽⁴⁶⁷⁾ NOAK. Jahresh. 531-1885. — ⁽⁴⁶⁸⁾ LUDWIG. Jahresh. 531-1885. — ⁽⁴⁶⁹⁾ HORSFORD. Ber. Chem. Gesell. **6**-1590-

Quelque temps après, l'acide carbonique se dégage et la couleur bleue du tournesol reparait. Le gaz carbonique peut, dans certains cas, déplacer des acides beaucoup plus énergiques : phosphorique, acétique, chromique. Les acétates de baryum, de zinc, de plomb précipitent du carbonate par saturation avec du gaz carbonique ; le chromate jaune, en solution, est transformé en bichromate ; le borax, le phosphate de sodium, le phosphate sodico-ammonique, l'acétate de sodium sont plus ou moins attaqués.

La solution du sel de Seignette, traitée par le gaz carbonique, précipite de la crème de tartre (Mohr)⁽⁴⁷⁰⁾ ; le chlorure de plomb, soumis à l'action du gaz carbonique sous pression, perd du chlore (Spring)⁽⁴⁷¹⁾. Deux volumes de gaz ammoniac s'unissent à un volume de gaz carbonique pour former du carbamate d'ammonium [Gay-Lussac, Davy, Rose^(472 a), Divers^(472 b)]. Avec l'ammoniac sec au rouge, il se produit de l'urée (W. G. Mixer)⁽⁴⁷³⁾ ; mais Hughes et Soddy⁽⁴⁷⁴⁾ contestent ce fait.

Avec le potassammonium et le sodammonium, l'anhydride carbonique donne à froid (— 60°) le carbamate alcalin, avec mise en liberté d'hydrogène. A une température moins basse, il y a formation simultanée de formiate, aux dépens de l'hydrogène fourni par la précédente réaction (E. Rengade)^(474 a). L'anhydride carbonique, agissant sur l'amidure de sodium AzH^2Na , donne naissance à du carbamate acide d'ammonium et surtout à de la cyanamide (Beilstein et Geuther)⁽⁴⁷⁵⁾ ; avec le phosphure d'hydrogène PH^3 sous forte pression, il se fait un produit de décomposition (Cailletet et Bordet)⁽⁴⁷⁶⁾. Le silicium cristallisé, le fluorure de silicium, les carbures d'hydrogène, le chlore n'agissent pas sur le gaz carbonique [Gore, Lucion⁽⁴⁷⁶⁻⁴⁷⁷⁾, Dewar⁽⁴⁷⁸⁾]. Le silicium amorphe réduit le gaz carbonique avec formation d'oxyde de carbone entre 800° et 1000° (Vigouroux)^(477 a).

Le pouvoir inversif de l'acide carbonique sur les hydrates de carbone, a été étudié par Bachet et Savalle, Baswitz⁽⁴⁷⁹⁻⁴⁸⁰⁾.

Enfin, l'anhydride carbonique est absorbé par le sérum sanguin et cette absorption dépend de la température et de la pression [Setschenoff⁽⁴⁸¹⁾, Meyer⁽⁴⁸²⁾].

L'anhydride carbonique est également susceptible de se fixer sur un certain nombre de composés organiques incomplets pour donner des corps à fonctions acides. On peut même, sous l'influence de certains agents, tels que le chlorure d'aluminium, l'introduire dans la molécule

1873. — ⁽⁴⁷⁰⁾ MOHR. An. Chem. Pharm. Lieb. **185**-286-1877. — ⁽⁴⁷¹⁾ SPRING. Ber. Chem. Gesell. **18**-544-1885. — ⁽⁴⁷²⁾ BEILSTEIN et GEUTHNER. An. Chem. Pharm. Lieb. **108**-88-1858 ; J. prakt. Chem. **76**-113. — ^(472 a) ROSE. An. Chem. Ph. Lieb. **30**-47-1859. — ^(472 b) DIVERS. Jahresh. **269**-1870. — ⁽⁴⁷³⁾ W. G. MIXER. Am. Chem. J. **4**-35 ; Jahresh. **381**-1882. — ⁽⁴⁷⁴⁾ HUGHES et SODDY. Chem. N. **69**-138-1894. — ^(474 a) E. RENGADE. C. R. **138**-629-1904. — ⁽⁴⁷⁵⁾ CAILLETET et BORDET. C. R. **95**-58-1882. — ⁽⁴⁷⁶⁾ GORE. Chem. N. **50**-124-1884 ; Jahresh. **367**-1884. — ⁽⁴⁷⁷⁾ LUCION. Chem. Centr. Bl. **180**-1889. — ^(477 a) VIGOUROUX. An. Ch. Ph. (7)-**12**-46-1897. — ⁽⁴⁷⁸⁾ DEWAR. Proc. Roy. Soc. **30**-538-1880 ; Jahresh. **45**-1880. — ⁽⁴⁷⁹⁾ BACHET et SAVALLE. Jahresh. **1154**-1878. — ⁽⁴⁸⁰⁾ BASWITZ. Ber. Chem. Gesell. **11**-1445-1878 ; Jahresh. **1155**-1878. — ⁽⁴⁸¹⁾ SETSCHENOFF. B. Soc. Ch. **28**-151-1877 ; **29**-370-1878. — ⁽⁴⁸²⁾ MEYER. An. Ph. Chem. Pogg. **102**-299-1857 ; Jahresh. **549**-1857. — ^(488 a) MOISSAN. An. Sc. nat. (6)-**5**-

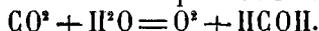
des carbures benzéniques de manière à les transformer en acides correspondants. C'est ainsi que le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, fixe le gaz carbonique en donnant de l'acide benzoïque (Friedel).

Propriétés physiologiques. — L'anhydride carbonique est irrespirable; mais son action sur l'économie animale est bien différente de celle de l'oxyde de carbone; il n'est pas toxique. Notre organisme, notamment nos poumons, en renferme constamment, mais sa présence en trop grande quantité empêche le sang veineux de se transformer en sang artériel. La dose dangereuse de ce gaz est d'ailleurs encore discutée; mais il est cependant établi que ce n'est pas seulement le défaut d'oxygène dans une atmosphère contenant du gaz carbonique qui provoque l'asphyxie.

Le gaz carbonique produit sur la peau une sensation de chaleur et peut pénétrer dans l'économie, non seulement par les voies respiratoires, mais aussi par la peau. Aussi a-t-on cherché à tirer parti de l'action stimulante de ce gaz en l'administrant en bains ou en douches gazeuses; mais il convient d'agir avec circonspection pour éviter les accidents. Rappelons notamment les asphyxies causées par le gaz carbonique émis en grande quantité par les fours à chaux et les cuves à fermentation.

Les animaux et les plantes (Garreau) dans l'acte de la respiration émettent de l'acide carbonique (Corenwinder, Borodin, Mayer). Cette émission, pour les plantes, est comparable à la respiration des animaux inférieurs (P.-P. Deherain et H. Moissan^(482 b)); elle n'est point directement liée à l'absorption de l'oxygène (Moissan)^(482 a).

Dans le règne végétal, sous l'influence de la fonction chlorophyllienne, l'acide carbonique joue un rôle inverse. Il est absorbé par les parties vertes des plantes sous l'action de la lumière solaire et en présence de l'humidité, il se produit la décomposition suivante :



L'oxygène est rejeté dans l'atmosphère et l'aldéhyde formique produite, par suite des oxydations, réductions, condensations plus ou moins profondes qu'elle subit dans les tissus végétaux, donne naissance aux différents hydrates de carbone qu'on retrouve dans les plantes.

Dans l'obscurité, cette décomposition n'a pas lieu et il y a, au contraire, exhalaison lente de gaz carbonique par suite de la respiration végétale. Mais ce phénomène est loin d'offrir l'intensité de l'assimilation qui est une des causes principales de la constance de la composition de l'air.

Caractères et analyse. — Le gaz carbonique peut être reconnu qualitativement en se basant sur les caractères suivants :

Il est incombustible, éteint les corps enflammés, présente des propriétés acides peu énergiques et rougit faiblement le tournesol, possède une saveur acide, est un peu soluble dans l'eau, absorbable en abondance par les solutions alcalines, trouble l'eau de baryte et l'eau de chaux en

56-1879. — ^(482 b) P. P. DEHERAIN et MOISSAN. AN. SC. N. (5)-19-1874 et C. R. 78-1112-1874. — ^(482 c) MOISSAN. C. R. 135-921-1902. — ⁽⁴⁸³⁾ NOËL. B. Soc. Ch. (2)-8-450-1867. — ⁽⁴⁸⁴⁾ PIC-

donnant les carbonates insolubles correspondants. Le carbonate de chaux est soluble dans un excès de gaz carbonique.

Le dosage du gaz carbonique, dans un mélange, s'effectue au moyen de la potasse humectée d'eau; cette dernière absorbe en même temps la vapeur d'eau; aussi, pour rendre les mesures comparables, il faut avoir fait la lecture du volume primitif sur un gaz préalablement desséché.

On peut doser, par ce procédé, l'anhydride carbonique en présence des gaz suivants : hydrogène, oxygène, azote, hydrogène phosphoré, hydrogène arsénié, ammoniac et ammoniacs composés (ces derniers en présence de la potasse solide seulement), oxyde de carbone, carbures d'hydrogène. S'il se trouve en même temps des gaz acides très solubles : acides chlorhydrique, bromhydrique, etc., on les élimine d'avance au moyen d'une très petite quantité d'eau qui n'absorbe qu'une proportion insignifiante d'anhydride carbonique.

Après la combustion lente du charbon de bois en tube scellé en présence d'oxygène à 100°, Moissan a caractérisé l'anhydride carbonique en le solidifiant à l'extrémité du tube et en le séparant ensuite. Le gaz obtenu troublait l'eau de baryte (⁴⁸² c).

Composition. — Le carbone, en brûlant dans un volume donné d'oxygène, donne sensiblement un égal volume de gaz carbonique. La détermination du poids atomique du carbone fournit, en même temps, celui de l'acide carbonique; il renferme 12 de carbone et 32 d'oxygène; son poids moléculaire est 44 et sa formule correspond à 2 volumes. En effet

$$\frac{12 + 32}{2} \times 0,0695 = 1,5246.$$

On ne peut déterminer expérimentalement la densité de vapeur du carbone, mais la composition de l'anhydride carbonique fait supposer que sa densité est 0,8468 qui est le double de la différence entre la densité de l'acide carbonique et celle de l'oxygène. L'anhydride carbonique renfermant son propre volume d'oxygène, on doit admettre qu'il contient la moitié seulement de son volume de vapeur de carbone et qu'il y a contraction du tiers, ainsi que le veut la loi de Gay-Lussac.

Applications et industrie. — On a vu, au paragraphe *Préparation*, l'énumération des sources industrielles d'anhydride carbonique, fours à chaux, combustion complète du charbon, action de l'acide sulfurique sur le calcaire, captation du gaz carbonique dégagé par les fentes des terrains volcaniques, par les fermentations, etc. Le gaz carbonique, ainsi obtenu, est employé à différents usages.

Il sert à préparer les carbonates de sodium, de plomb (procédé de Clichy) et les bicarbonates alcalins. Pour ces derniers, on se sert à Vichy

DET. C. R. 100-529-1885. — (⁴⁸⁵) COUËRBE. J. Pharm. 26-121-1840. — (⁴⁸⁶) BUNSEN. An Chem. Pharm. Lich. 93-20-1855; Jahresh. 278-1855. — (⁴⁸⁷) DE KHANIKOFF et V. LOUGUINE

du gaz dégagé par les eaux minérales ou le sol. On utilise aussi le gaz dégagé par les cuves de fermentation (Noël)⁽⁴⁸⁵⁾.

Le gaz carbonique est employé, en abondance, dans l'industrie sucrière pour précipiter la chaux après la défécation des jus; c'est un des agents principaux de la fabrication de la soude à l'ammoniaque (t. III, p. 459); il est utilisé pour la préparation des limonades et des eaux gazeuses artificielles.

Enfin, une partie de l'acide carbonique produit industriellement est transformée en acide carbonique liquide. Ce dernier sert dans les laboratoires, dans les brasseries et pour la fabrication des eaux gazeuses suivant certains procédés (Sparklets); on a essayé de l'utiliser comme force motrice (torpilles, pompes à incendie); on l'a employé pour obtenir la pression nécessaire au débit des pompes à bière et comme agent de réfrigération (machine à glace Linde), notamment en mélange avec le gaz sulfureux (Pictet)⁽⁴⁸⁴⁾.

Acide carbonique. — Par analogie avec les autres anhydrides d'acides, on a supposé que, parallèlement à l'anhydride carbonique CO_2 , il devait exister l'acide correspondant CO^3H^2 . On n'a pu isoler ce corps qui se décomposerait immédiatement en eau et anhydride carbonique; mais on peut admettre son existence dans la solution aqueuse de ce gaz. De plus, le mode de décomposition du gaz carbonique par les parties vertes des plantes est aussi un argument en faveur de l'existence de ce composé [Soubeiran, Couërbe, Bunsen, de Khanikoff et V. Louguinine, Naccari et Pagliani, Müller, Bach, Lieben, Berthelot^(488 à 492)].

L'acide carbonique hydraté colore la teinture de tournesol en rouge vineux à la pression atmosphérique [Malagutti⁽⁴⁹³⁾, Pflückiger⁽⁴⁹⁴⁾], il est décomposé par le magnésium avec dégagement d'hydrogène (Ballo, Kapell⁽⁴⁹⁵⁻⁴⁹⁶⁾), et il attaque le plomb (Müller, v. Knorre)⁽⁴⁹⁷⁻⁴⁹⁸⁾. L'acide carbonique, dissous dans l'eau, modifie son pouvoir dissolvant pour un grand nombre de substances [Lassaigne, Davy, Damour, K. Müller, Ballo, Bineau, Beketoff^(499 à 505)].

Hydrates d'acide carbonique. — Lorsque l'on comprime de l'anhydride carbonique dans un espace maintenu à 0° , en présence d'une petite quantité d'eau, en opérant la détente, le refroidissement produit une trace de matière solide pouvant servir de germe à une cristalli-

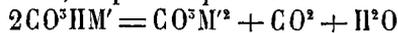
An. Ch. Ph. (4)-11-412-1867. — ⁽⁴⁸⁸⁾ NACCARI et PAGLIANI. Gazzet. ch. ital. 110-1880. — ⁽⁴⁸⁹⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-37-24-1889. — ⁽⁴⁹⁰⁾ BACH. Ar. Sc. ph. nat. (4)-5-401-520. — ⁽⁴⁹¹⁾ LIEBEN. Monatsh. Chem. 19-535. — ⁽⁴⁹²⁾ BERTHELOT. C. R. 128-1566-1899; An. Ch. Ph. (7)-20-57. — ⁽⁴⁹³⁾ MALAGUTTI. An. Ch. Ph. 37-206; J. prakt. Chem. 59-60-1853; An. Chem. Pharm. Lieb. 88-227-1853. — ⁽⁴⁹⁴⁾ PFLÜCKIGER. Jahresb. 1546-1884; Ar. Pharm. (3)-22-605. — ⁽⁴⁹⁵⁾ BALLO. Ber. Chem. Gesell. 15-3003-1882. — ⁽⁴⁹⁶⁾ KAPPELL. Jahresb. 445-1887; An. Ph. Chem. Pogg. (3)-25-448-1887. — ⁽⁴⁹⁷⁾ M. MÜLLER. Jahresb. 2524-1887; J. prakt. Chem. (2)-36-317-1877. — ⁽⁴⁹⁸⁾ V. KNORRE. Jahresb. 2525-1887; Polyt. J. Dingler 266-220-1888. — ⁽⁴⁹⁹⁾ LASSAIGNE. Jahresb. 335-1847-48; J. prakt. Chem. 44-247-1848. — ⁽⁵⁰⁰⁾ DAVY. Jahresb. 48-1847. — ⁽⁵⁰¹⁾ DAMOUR. C. R. 44-561. — ⁽⁵⁰²⁾ K. MÜLLER. B. Soc. Ch. (2)-43-578-1885. — ⁽⁵⁰³⁾ BALLO. Ber. Chem. Gesell. 17-6-1884; Jahresb. 4420-1884. — ⁽⁵⁰⁴⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. (3)-54-290-1857.

sation nouvelle en comprimant de nouveau le gaz carbonique. Ce corps constitue un hydrate d'acide carbonique, stable à 0° sous 16 atmosphères, mais extrêmement dissociable dans les conditions ordinaires et répondant à la formule $\text{CO}^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$ suivant Wroblewski⁽⁵⁰⁶⁾ et $\text{CO}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ suivant Villard⁽⁵⁰⁷⁾.

Hempel et Seidel^(507 a), en partant de l'eau et de l'anhydride carbonique solide, auraient obtenu deux hydrates : $\text{CO}^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$ et $\text{CO}^2 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$.

GÉNÉRALITÉS SUR LES CARBONATES. — L'acide carbonique est un acide relativement faible qui donne naissance à deux classes de sels : les carbonates normaux CO^2M^2 et les carbonates acides ou bicarbonates CO^2HM . Parmi ces derniers, on ne connaît que les bicarbonates alcalins comme composés définis; cependant l'acide carbonique en excès agit sur un grand nombre de carbonates insolubles en les dissolvant et l'on doit admettre que la solution renferme alors un sel acide $\begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix} \text{M}'$ ou l'anhydrosel correspondant $\text{C}^2\text{O}^3\text{M}'$. Ces sels sont très instables et se décomposent facilement par exposition à l'air, dans le vide ou par la chaleur en remettant en liberté le carbonate neutre. C'est surtout le cas du carbonate de calcium.

Les bicarbonates alcalins sont beaucoup plus stables et ne sont décomposés que par la chaleur, d'après l'équation :



sans qu'on puisse observer la formation de l'anhydrosel correspondant.

Il existe encore des carbonates alcalins intermédiaires entre les carbonates neutres et les bicarbonates; ce sont les sesquicarbonates $(\text{CO}^2)^3\text{H}^3\text{M}'^4$: on rencontre, dans la nature, le sesquicarbonate de sodium (trona); on connaît encore, pour certains métaux comme le cuivre, des carbonates basiques ou hydrocarbonates $\text{CO} = \text{M}'^2(\text{OH})^2$.

Enfin, la théorie permet de prévoir l'existence d'orthocarbonates de formule $\text{C}(\text{OM}')^4$ et l'on a signalé un éther de cette forme parfaitement défini. Les carbonates peuvent être considérés comme des orthocarbonates moins $\text{M}'^2\text{O}$; ce seraient donc des métacarbonates.

Les carbonates et bicarbonates ont une réaction alcaline. Les carbonates alcalins sont les seuls carbonates neutres solubles; les carbonates insolubles s'obtiennent généralement par double décomposition.

Quelques bases seulement sont précipitées à l'état de carbonates : tels sont les oxydes de baryum, de strontium, de calcium, de plomb, d'argent et l'oxydure de mercure; d'autres sont précipitées à l'état d'hydrocarbonates comme dans les sels de magnésium, d'oxydure de fer, de zinc, de cobalt, de nickel, de cuivre et de bismuth; l'acide carbonique, dans ce cas, se dégage avec effervescence. D'autres bases enfin sont précipitées à l'état d'hydrates par les carbonates alcalins; telles sont les

— ⁽⁵⁰⁸⁾ DEKETOFF. Jahresb. 13-1865. — ⁽⁵⁰⁶⁾ WROBLEWSKI. C. R. 94-212-954-1882. — ⁽⁵⁰⁷⁾ VILLARD. C. R. 119-368-1894; An. Ch. Ph. (7)-11-280. — ^(507 a) HEMPEL et SEIDEL. Ber. Chem. Gesell. 31-2997. — ⁽⁵⁰⁸⁾ LEBEAU. C. R. 136-1253; 137-1255-1903. —

solutions neutres des sels d'alumine, des oxydes de fer, d'urane, de chrome et de l'acide antimonieux.

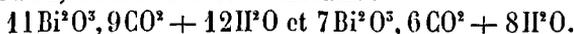
Les carbonates solubles ou insolubles sont décomposés par les acides solubles dans l'eau avec dégagement de gaz carbonique. Les carbonates, même ceux de potassium et de sodium (Lebeau)⁽⁵⁰⁸⁾, sont décomposés par la chaleur, à des températures variant avec la nature du métal; le plus stable, après les carbonates alcalins, est celui de baryum. La vapeur d'eau facilite beaucoup cette décomposition et peut même amener la décomposition des carbonates alcalins au rouge.

Chauffés avec du charbon, beaucoup de carbonates se comportent comme les oxydes et sont réduits, à l'état métallique, avec formation d'anhydride carbonique ou d'oxyde de carbone ou d'un mélange de ces deux gaz.

Debray a démontré que, pour certaines températures, les carbonates ne peuvent exister que dans une atmosphère contenant du gaz carbonique à une pression déterminée; ils présentent donc des phénomènes de dissociation bien nets.

Carbonate d'hydrazine. — L'hydrazine aqueuse attire l'acide carbonique de l'air et, par évaporation dans le vide, fournit un sirop très caustique, hygroscopique, insoluble dans l'alcool (Curtius et Jay)⁽³⁵²⁾.

Carbonate de bismuth. — Ce composé se rencontre dans la nature à l'état d'hydrocarbonates plus ou moins complexes; dans la Caroline du Sud, on a trouvé les minéraux :



Par double décomposition, on obtient un sel basique $(\text{BiO})^2\text{CO}^3$, blanc, semblable à de l'hydrate de bismuth, mais ne se modifiant pas à l'ébullition. Il se décompose par la chaleur en anhydride carbonique et oxyde jaune de bismuth [Heintz⁽³⁵³⁾, Lefort⁽³⁵⁴⁾].

OXYDES GRAPHITIQUES

Historique. — Le graphite, à l'exclusion des autres variétés de carbone, peut, sous l'action de certains oxydants, se transformer en composés ternaires de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

Marchand^(508 a), Schafhault^(508 b) et Brodie^(508 c) ont les premiers reconnu que le graphite était susceptible d'être attaqué par certains oxydants tels que le mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, ou d'acide sulfurique et de chlorate de potassium, mais c'est Brodie^(508 c) qui fit l'étude en 1860 des composés qui prennent naissance dans ces réactions et leur donna le nom d'acides graphitiques. Leur étude fut reprise en 1865 par Gottschalk^(508 d), puis par Berthelot^(508 e) en 1870 qui désigna sous le nom d'oxyde graphitique le produit immédiat résultant

(508 a) MARCHAND. J. prakt. Chem. 35-520-1845. — (508 b) SCHAFHAULT. J. prakt. Chem. 76-300-1859; 21-155-1840. — (508 c) BRODIE. An. Ch. Ph. (5)-45-551-1855; 59-466-1860; An-

tant de l'oxydation du graphite, et sous celui d'oxyde pyrographitique le composé provenant de l'action de la chaleur sur le premier. En outre, l'acide iodhydrique, réagissant sur l'oxyde graphitique, fournit l'oxyde hydrographitique. L'étude thermique de ces différents composés fut faite en 1890 par Berthelot et Petit^(508 f). Dans le cours de ses recherches sur les différentes variétés de carbone, Moissan^(508 g) a préparé les oxydes graphitiques correspondant à de nombreux graphites artificiels et naturels. Enfin, plus récemment, l'étude des oxydes graphitiques a été reprise par Standenmayer^(508 h).

Préparation. — Brodie a donné la préparation suivante pour l'oxyde graphitique : une certaine quantité de graphite est mélangée intimement avec trois fois son poids de chlorate de potassium et le mélange est introduit dans une cornue. On y ajoute une dose d'acide nitrique suffisante pour liquéfier le tout et l'on place ensuite la cornue dans un bain d'eau, que l'on maintient pendant trois ou quatre jours à la température de 60° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs jaunes. On verse alors la matière dans une grande quantité d'eau, et on lave par décantation jusqu'à ce qu'elle soit débarrassée de l'acide et des sels. On la sèche ensuite au bain-marie et on la soumet de nouveau au même traitement avec le chlorate de potassium et l'acide nitrique en employant les mêmes proportions de ces matières. On réitère ces opérations jusqu'à ce que le produit ne change plus d'aspect, ce qui exige ordinairement quatre traitements successifs. La substance est ensuite desséchée dans le vide, puis à 100°. La lumière solaire active l'oxydation. Ce procédé fut utilisé par Gottschalk^(508 d), puis Berthelot^(508 e) sans modification importante. Moissan^(508 g) insista sur l'utilité d'employer un acide azotique fumant, très concentré et du chlorate de potassium parfaitement desséché; dans ces conditions l'oxydation se produit beaucoup plus rapidement. Luzi^(508 i) obtient aussi une attaque plus vive pour les graphites foisonnants en les soumettant à l'action du mélange oxydant après les avoir fait foisonner.

Standenmayer a cherché à modifier la préparation de l'oxyde graphitique de manière à pouvoir traiter une plus grande quantité de substance. Le procédé auquel il s'est arrêté est le suivant : dans une capsule de porcelaine, à la température ordinaire, on mélange un litre d'acide sulfurique concentré ordinaire et un demi-litre d'acide azotique de densité 1,4. On ajoute 25 grammes de graphite en lamelles et l'on projette ensuite par petites portions et prudemment 450 grammes de chlorate de potassium. On abandonne le mélange en le remuant de temps à autre pour faire entrer tout le chlorate en solution. La masse est ensuite versée dans un excès d'eau, et on lave par décantation. On traite ensuite le pro-

Chem. Pharm. Lieb. 114-6-1860. — (508 d) GOTTSCHALK, J. prakt. Chem. 95-321-1865. — (508 e) BERTHELOT, An. Ch. Ph. (4)-19-392-1870. — (508 f) BERTHELOT et PETIT, An. Ch. Ph. (6)-20-20 et 46-1890. — (508 g) MOISSAN, An. Ch. Ph. (7)-8-306. — (508 h) STANDENMAYER, Ber. Chem. Gesell. 30-1481-1897; 31-1481-1898; 32-1594 et 2825-1899. — (508 i) LUZI,

duit vert obtenu par l'acide permanganique. Pour 25 gr. de graphite, on emploie 7 gr. de permanganate de potassium que l'on dissout à chaud dans 120 cm³ et que l'on additionne ensuite d'acide sulfurique étendu (75 cm³ d'eau pour 15 cm³ d'acide sulfurique concentré). On chauffe au bain-marie jusqu'à décoloration du permanganate. L'oxyde graphitique, ainsi obtenu, est lavé à l'acide azotique étendu (d : 1,28), puis à l'alcool, à l'éther et enfin séché.

Propriétés. — Pendant la transformation du graphite en oxyde graphitique sous l'action du mélange de chlorate et d'acide azotique, chaque lamelle de graphite se transforme lentement en prenant tout d'abord une



Fig. 1.

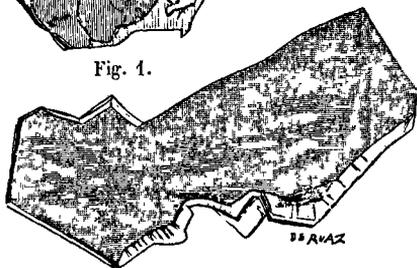


Fig. 2.

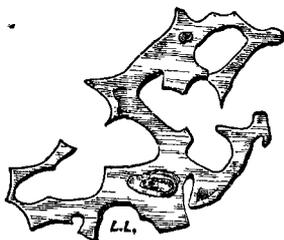


Fig. 4.

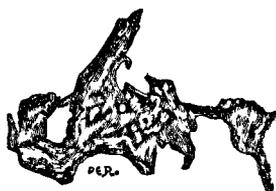


Fig. 3.

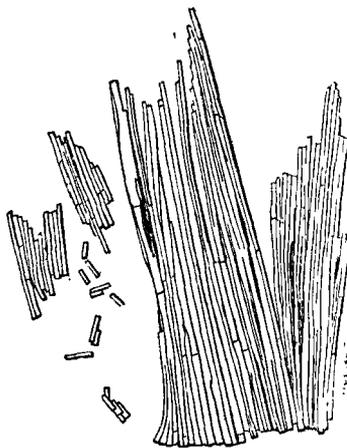


Fig. 5.

teinte verdâtre, qui devient de plus en plus claire, puis franchement vert-pomme, enfin peu à peu vire au jaune. Le produit final, obtenu avec un acide azotique très concentré, est presque incolore quel que soit le graphite dont on soit parti (Moissan).

L'oxyde graphitique a été regardé comme cristallisé par certains auteurs. Moissan (^{808 j}) a reconnu que les oxydes graphitiques conservent

Chem. Centr. Bl. (4)-4-290-1892; Zeit. f. Naturwissenschaft 64-224. — (^{808 j}) WEINSCHENK. Z. Kryst. 28-298. — (^{803 k}) MARIIGNAC. Jahresh. 68-1860. — (^{808 l}) HUBENER. Chem. Centr. Bl.

la forme des graphites qui leur ont donné naissance. L'oxyde graphitique du graphite de la fonte de fer présente le même aspect cristallin que le graphite lui-même (fig. 1 et 2). L'oxyde graphitique, provenant des graphites irréguliers (fig. 5) des corps réfractaires tels que le zirconium, est lui-même irrégulier et contourné de la même façon que ces derniers (fig. 4). L'oxyde graphitique, résultant du graphite obtenu par calcination du charbon de bois au four électrique, présente une texture fibreuse (fig. 5). De son côté, Weinschenk^(508 j) est arrivé aux mêmes conclusions par l'examen optique des lamelles d'oxyde graphitique.

Brodie a trouvé, pour le produit fourni par le graphite de Ceylan, des résultats analytiques qui l'ont conduit à admettre pour l'oxyde graphitique la formule $C^{11}H^4O^5$ dans laquelle il supposa le graphite devant posséder la valeur moléculaire $Gr = 55$ et $Gr^4 = C^{11}$ ce qui lui permit d'établir un rapprochement entre cet oxyde $Gr^4H^4O^5$ et le silicium de Buff et Wöhler. Ces vues furent condamnées par Marignac^(508 k). Berthelot et Petit^(508 l) firent l'analyse des oxydes graphitiques des graphites de la fonte, de la plombagine et du graphite électrique et trouvèrent des formules différentes pour ces produits d'origines variées. Ils les comparent aux oxydes de trois radicaux carbonés isomères ou plutôt polymères les uns des autres. Les chaleurs de formation de ces trois variétés d'oxyde graphitique étaient très voisines (12 500^{cal} à 13 900^{cal}).

Sous l'action de la chaleur, l'oxyde graphitique se décompose brusquement en augmentant de volume et en donnant une poudre noire à laquelle Brodie assigna la formule $C^{22}H^2O^4$. Ces produits de décomposition furent désignés par Berthelot sous le nom d'oxydes pyrographitiques. Il en fit l'étude parallèlement avec celle des oxydes correspondants.

Les oxydes graphitiques, soumis à l'action de l'acide iodhydrique, se transforment en composés plus hydrogénés également étudiés par Berthelot et auxquels ce savant donna le nom d'oxydes hydrographitiques.

La production d'oxyde graphitique est accompagnée de la formation d'acide mellique [Hübener^(508 m), Luzi^(508 n)].

OXYCHLORURE DE CARBONE $COCl^2 = 98,9$ (C : 12,13; O : 16,17; Cl : 71,70)

(chlorure de carbonyle, acide chlorocarbonique, gaz phosphéne)

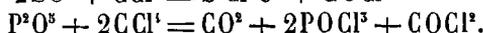
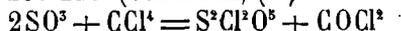
Préparation et formation. — Ce corps, découvert par Davy⁽⁵⁰⁹⁾ en 1812, se produit lorsqu'on expose à la lumière solaire des volumes égaux d'oxyde de carbone et de chlore, le mélange se décolore et se contracte de moitié. Le mode opératoire a été perfectionné par Wilm et Wischin⁽⁵¹⁰⁾. L'oxyde de carbone donne le même composé en présence des agents chlorurants à chaud : perchlorure d'antimoine à l'ébullition (Hofmann⁽⁵¹¹⁾), chlorure de plomb ou d'argent au rouge (Gæbel⁽⁵¹²⁾).

(509) 2-822-1890. — (509) DAVY. Phil. Trans. 144-1812. — (510) WILM et WISCHIN. An. Chem. Pharm. Lieb. 147-150-1868; B. Soc. Ch. 10-33-1868. — (511) HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 70-139-1849. — (512) GÆBEL. J. prakt. Chem. 6-388-1835. — (513) PATERNO.

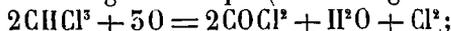
Paterno⁽⁵¹³⁾ obtient l'oxychlorure de carbone, sans le concours de la lumière solaire, en faisant passer un mélange de chlore et d'oxyde de carbone sur du noir animal en grains; mais Lavroff⁽⁵¹⁴⁾ a présenté quelques objections sur cette préparation (voy. aussi Schiel)⁽⁵¹⁵⁾.

On obtient encore ce composé par l'action du mélange des deux gaz sur l'éponge de platine à 400° (Schützenberger).

L'oxychlorure de carbone se produit aussi en traitant le tétrachlorure de carbone par l'oxyde de zinc en vase clos à 200°; ou en faisant passer ce composé en même temps que de l'oxyde de carbone dans un tube rempli de pierre ponce et porté à 400°; ou en transformant ce même composé par l'anhydride sulfurique à la température du bain-marie [Schützenberger, Prudhomme, Armstrong, Erdmann⁽⁵¹⁶⁻⁵¹⁹⁾]; ou encore par l'anhydride phosphorique à 200-210° (Gustavson)⁽⁵²⁰⁾:



L'oxychlorure de carbone prend aussi naissance dans l'oxydation du chloroforme par le mélange chromique (Emmerling et Lengyel)⁽⁵²¹⁾



par décomposition du chloral par le chlore à la lumière solaire (A. Gautier)⁽⁵²²⁾; par l'action du chlore au rouge, du chlorure cuivrique fondu et du perchlore d'antimoine sur l'oxysulfure de carbone (Emmerling et Lengyel)⁽⁵²¹⁾; dans la distillation sèche des éthers méthyliques perchlorés (oxalate ou formiate), des trichloracétates (Cahours)⁽⁵²³⁾, enfin dans l'action d'un excès d'acide sulfurique concentré sur le sulfite de chlorure de carbone: $\text{CCl}^4\text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{COCl}^2 + 2\text{HCl} + \text{SO}^2$.

Propriétés. — L'oxychlorure de carbone est un gaz incolore, d'odeur suffocante, provoquant le larmolement et ne fumant pas à l'air. Densité: 1,452 à 0° (Emmerling et Lengyel)⁽⁵²⁴⁾. Densité de vapeur: 3,6808 (Davy)⁽⁵⁰⁰⁾; 3,4249 (Thomson); 3,505 à 0° et sous 760^{mm} (Emmerling et Lengyel)⁽⁵²¹⁾. Pouvoir réfringent: 3,956. Ce gaz est liquéfiable par le froid en un liquide mobile, bouillant vers + 8° (Emmerling et Lengyel)⁽⁵²¹⁾.

L'oxychlorure de carbone est soluble dans le benzène, l'acide acétique cristallisable et la plupart des liquides hydrocarbonés; on peut le dégager de ces liquides par ébullition, mais alors il est impur. L'eau froide dissout un ou deux volumes de ce gaz et le décompose lentement en acides carbonique et chlorhydrique; l'alcool absolu le transforme de suite en chlorocarbonate d'éthyle et peut être employé pour absorber ce gaz en analyse (Berthelot)⁽⁵²⁵⁾.

Gazzet. ch. ital. 8-253-1878. — ⁽⁵¹⁴⁾ LAVROFF. B. Soc. Ch. (2)-36-305-1880. — ⁽⁵¹⁵⁾ SCHIEL. Jahresb. 359-1864. — ⁽⁵¹⁶⁾ SCHÜTZENBERGER. C. R. 69-352; 66-747. — ⁽⁵¹⁷⁾ PRUDHOMME. C. R. 70-1137-1870. — ⁽⁵¹⁸⁾ ARMSTRONG. Ber. Chem. Gesell. 3-750-1870. — ⁽⁵¹⁹⁾ ERDMANN. Ber. Chem. Gesell. 26-1905-1893. — ⁽⁵²⁰⁾ GUSTAVSON. Ber. Chem. Gesell. 5-30-1872; 3-991-1870. — ⁽⁵²¹⁾ EMMERLING et LENGYEL. Ber. Chem. Gesell. 2-547-1869. — ⁽⁵²²⁾ H. GAUTIER. C. R. 104-1161-1885. — ⁽⁵²³⁾ CAHOIRS. An. Ch. Ph. (3)-19-352-1847. — ⁽⁵²⁴⁾ EMMERLING et LENGYEL. An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. 7-105-1869. — ⁽⁵²⁵⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 13-9-15-1870.

L'oxychlorure de carbone rougit le papier de tournesol; il réagit sur l'ammoniaque en donnant de la carbamide et du chlorure d'ammonium [Davy ⁽⁵⁰⁴⁾, Regnault ⁽⁵²⁶⁾, Hofmann ⁽⁵¹¹⁾, Nathanson ⁽⁵²⁷⁾, Bouchardat ⁽⁵²⁸⁾]. Il est décomposé par l'étain, le zinc, l'arsenic, l'antimoine, le potassium; l'oxyde de zinc et d'autres oxydes métalliques le décomposent en chlorure et anhydride carbonique. Il réagit sur l'hydrogène et l'oxygène sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle électrique (Davy).

Les alcools le transforment en éthers chlorocarboniques; il transforme l'aldéhyde en paralaldéhyde (Kekulé et Zincke) ⁽⁵²⁹⁾, puis donne du chlorure d'éthylidène (Eckenroth) ⁽⁵³⁰⁾. Avec le glycol, il fournit du carbonate d'éthylène (Nemirowski) ⁽⁵³¹⁾; avec les chlorhydrates d'amines, il donne des chlorures d'amido-carbonyles substitués (Gattermann et Schmidt) ⁽⁵³²⁾; avec les diamines, il donne des urées [Hartmann, Snap, Hanssen, Loeb ^(533 à 536)]. Il se dissout dans le mercaptan en le transformant en chlorure éthylthiocarbonique (Salomon) ⁽⁵³⁷⁾. Il attaque le zinc méthyle (Boutlerow) ⁽⁵³⁸⁾, la diméthylaniline, la diéthylamine (Michler).

Schmidt ⁽⁵³⁹⁾ a étudié l'action de l'oxychlorure de carbone liquide sur l'urée, le biuret, l'acétamide, l'oxamide, la benzamide. A cet état, il agit sur les phénols, l'aldéhyde benzoïque, l'acide acétique (Kempff) ⁽⁵⁴⁰⁾, le cyanure d'argent (Gintl) ⁽⁵⁴¹⁾, l'anthracène (Graebe et Liebermann) ⁽⁵⁴²⁾. Enfin l'oxychlorure de carbone gazeux, en présence du chlorure d'aluminium, attaque les hydrocarbures (Friedel et Crafts) ⁽⁵⁴³⁾, (Wildermann, Dyson et Harden, Dixon) ^(544 à 546). Chaleur de formation, à partir des éléments : 44^{cal},6 (Berthelot) ⁽⁵⁴⁷⁾; 55^{cal},1 (Thomsen) ⁽⁵⁴⁸⁾.

Oxybromure de carbone COBr². — J. Schiel ⁽⁵⁴⁹⁾ a tenté de préparer ce composé en exposant à la lumière solaire un mélange de vapeurs de brome et d'oxyde de carbone; Emmerling ⁽⁵⁵⁰⁾ l'a obtenu en petite quantité et impur par action du mélange chromique sur le bromoforme et distillation subséquente sur l'antimoine; enfin Besson ⁽⁵⁵¹⁾ fait agir le tribromure de phosphore sur l'oxychlorure de carbone à 150°.

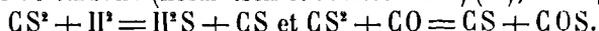
L'oxybromure de carbone est un liquide lourd, incolore, doué d'une

⁽⁵²⁶⁾ REGNAULT. *An. Ch. Ph.* (2)-**69-180-1838**. — ⁽⁵²⁷⁾ NATHANSON. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **98-287-1858**. — ⁽⁵²⁸⁾ BOUCHARDAT. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **154-554-1870**. — ⁽⁵²⁹⁾ KEKULÉ et ZINCKE. *Ber. Chem. Gesell.* **3-129-1870**. — ⁽⁵³⁰⁾ ECKENROTH. *Ber. Chem. Gesell.* **18-516-1885**. — ⁽⁵³¹⁾ NEMIROWSKI. *J. prakt. Chem.* (2)-**28-430-1883**; **31-173-1885**. — ⁽⁵³²⁾ GATTERMANN et SCHMIDT. *Ber. Chem. Gesell.* **20-118-858-1887**. — ⁽⁵³³⁾ HARTMANN. *Ber. Chem. Gesell.* **23-1046-1890**. — ⁽⁵³⁴⁾ SNAP. *J. Chem. Soc.* **49-254-1886**. — ⁽⁵³⁵⁾ HANSEN. *Ber. Chem. Gesell.* **20-781-1887**. — ⁽⁵³⁶⁾ LOEB. *Ber. Chem. Gesell.* **18-2427-1885**; **19-2540-1886**. — ⁽⁵³⁷⁾ SALOMON. *J. prakt. Chem.* (2)-**7-252-1875**. — ⁽⁵³⁸⁾ BOUTLEROW. *Z. Chem.* **522-1870**. — ⁽⁵³⁹⁾ SCHMIDT. *J. prakt. Chem.* (2)-**5-55-1872**. — ⁽⁵⁴⁰⁾ KEMPF. *J. prakt. Chem.* (2)-**1-402-1870**. — ⁽⁵⁴¹⁾ GINTL. *J. prakt. Chem.* (2)-**4-562-1871**. — ⁽⁵⁴²⁾ GRAEBE et LIEBERMANN. *Ber. Chem. Gesell.* **2-678-1869**. — ⁽⁵⁴³⁾ FRIEDEL et CRAFTS. *C. R.* **85-673-1877**. — ⁽⁵⁴⁴⁾ WILDERMANN. *Z. ph. Chem.* **41-87-1902**. — ⁽⁵⁴⁵⁾ DYSON et HARDEN. *J. Chem. Soc.* **83-201-1905**. — ⁽⁵⁴⁶⁾ DIXON. *J. Chem. Soc.* **83-84-1905**. — ⁽⁵⁴⁷⁾ BERTHELOT. *An. Ch. Ph.* (5)-**17-129-1879**; *B. Soc. Ch.* (2)-**41-7-1884**. — ⁽⁵⁴⁸⁾ THOMSEN. *Ber. Chem. Gesell.* **16-2619-1883**. — ⁽⁵⁴⁹⁾ J. SCHIEL. *An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl.* **2-511**. — ⁽⁵⁵⁰⁾ EMMERLING. *Ber. Chem. Gesell.* **13-873-1880**. — ⁽⁵⁵¹⁾ BESSON. *B. Soc. Ch.* (7)-**13-445-1895**. — ⁽⁵⁵²⁾ CURTIUS et JAY. *J. prakt. Chem.* (2)-**39-27-43-1889**. — ⁽⁵⁵³⁾ HEINTZ.

odeur suffocante, de densité 2,48 à 0° et bouillant à 63-66° (Besson)⁽⁵⁵¹⁾; ses vapeurs attaquent fortement le caoutchouc.

Sulfures de carbone. — CS. — Ce corps prend naissance, d'après Baudrimont⁽⁵⁵⁵⁾, quand on fait passer des vapeurs de sulfure de carbone sur de l'éponge de platine, de la pierre ponce ou du charbon chauffés au rouge; le gaz obtenu, débarrassé de l'oxyde de carbone et de l'acide sulphydrique qui l'accompagnent, est soluble dans un égal volume d'eau (Persoz)⁽⁵⁵⁵⁾. Ce mode de préparation a été critiqué par Berthelot⁽⁵⁵⁷⁾. [Playfair, Husemann, Buff et A.-W. Hofmann, A.-W. Hofmann, Rathke, Sidot, Russell et Smith^(555 à 564)].

Ce composé, ou plutôt son polymère, se forme par exposition prolongée du sulfure de carbone à la lumière solaire, ou en présence de fer bien décapé [Sidot⁽⁵⁶⁶⁾, Löw⁽⁵⁶⁶⁾, Kern⁽⁵⁶⁷⁾]. On l'obtient encore par action de l'étincelle électrique sur un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène ou d'oxyde de carbone (Losanitsch et Jovitschitsch)⁽⁵⁶⁸⁾, Deninger⁽⁵⁶⁹⁾ :



Enfin, il existe peut-être aussi dans l'érythrogène de l'eau ammoniacale des usines à gaz (Thomson)⁽⁵⁷⁰⁾.

Le proto-sulfure de carbone constitue une poudre rouge marron, sans odeur, ni saveur, de densité 1,66, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'essence de térébenthine, le benzène, un peu soluble dans le sulfure de carbone et l'éther bouillants. Les acides sulfurique et chlorhydrique ne semblent pas l'attaquer; l'acide azotique bouillant le dissout en rouge; le même acide monohydraté l'enflamme. La potasse concentrée et bouillante le dissout en brun et les acides précipitent ce corps de la solution. A 200°, il se décompose en soufre et charbon; chauffé avec un excès de soufre, il donne du sulfure de carbone et des cristaux incolores (Sidot)⁽⁵⁶⁵⁾.

— C²S³. — Le composé C²S³ s'obtient en faisant digérer le sesqui-sulfure de carbone récemment précipité avec de l'ammoniaque concentrée, à une douce chaleur, et en traitant la liqueur filtrée par un courant de chlore; le précipité formé est lavé au sulfite de sodium, à l'eau chaude et à l'alcool, et séché (Löw)⁽⁵⁷¹⁾. C'est une poudre amorphe, brune, sans odeur, peu soluble dans le bisulfure de carbone, se décomposant au-dessus de 210°, inaltérable par l'ammoniaque. La potasse ou la baryte

J. prakt. Chem. 45-102-1848. — ⁽⁵⁵⁴⁾ LEFORT. C. R. 27-268-1848. — ⁽⁵⁵⁵⁾ BAUDRIMONT. C. R. 44-1000-1857. — ⁽⁵⁵⁶⁾ PERSOZ. Introduction à l'étude de la chimie moléculaire 117-1837. — ⁽⁵⁵⁷⁾ BERTHELOT. Inst. 355-1859. — ⁽⁵⁵⁸⁾ PLAYFAIR. B. Soc. Ch. 214-1861; Jahresh. 82-1860. — ⁽⁵⁵⁹⁾ HUSEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 117-229-1861; Jahresh. 122-1861. — ⁽⁵⁶⁰⁾ BUFF et A.-W. HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-129-1860; Jahresh. 29-1861. — ⁽⁵⁶¹⁾ A.-W. HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 3-197-1870. — ⁽⁵⁶²⁾ RATHKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 167-195-1875. — ⁽⁵⁶³⁾ SIDOT. C. R. 69-1505-1869. — ⁽⁵⁶⁴⁾ RUSSELL et SMITH. J. Chem. Soc. 81-1558-1902. — ⁽⁵⁶⁵⁾ SIDOT. C. R. 74-180-1872; 81-32-1875. — ⁽⁵⁶⁶⁾ LÖW. Jahresh. 162-1868. — ⁽⁵⁶⁷⁾ KERN. Jahresh. 216-1876. — ⁽⁵⁶⁸⁾ LOSANITSCH et JOVITSCHITSCH. Ber. Chem. Gesell. 30-155-1807. — ⁽⁵⁶⁹⁾ DENINGER. J. prakt. Chem. 51-346-1894. — ⁽⁵⁷⁰⁾ THOMSON. Chem. N. 33-152-1876. — ⁽⁵⁷¹⁾ LÖW. Jahresh. 119-1866; 157-1867. — ⁽⁵⁷²⁾ LÖWIG. Jahresh. 597-1860. —

aqueuses bouillantes la transforment en oxalate et sulfure; l'acide azotique faible l'oxyde en donnant un acide auquel on a attribué la formule $(CS)^2O \cdot H^2O$ (Löwig) ⁽⁵⁷²⁾.

— C^5S^2 . — Lengyeld ^(572 a) a séparé, des produits de la décomposition des vapeurs de sulfure de carbone CS^2 par l'arc électrique, un sulfure liquide rouge de densité 1,27, donnant, avec le brome, le composé $C^5S^2Br^6$. Ce sulfure se rattacherait à l'allylène.

— C^5S^2 . — Quand on introduit du sodium dans le bisulfure de carbone pur, il se forme, à la surface, un dépôt foncé qui se détache quand on l'agite. Ces croûtes constituent un sel sodé, déliquescent, soluble en rouge dans l'eau et l'alcool; la solution aqueuse colore la peau en brun; le chlore, les acides y déterminent la formation d'un précipité rouge brun formé du sulfure C^5S^2 , fusible à 135^0 , décomposable à 150^0 , insoluble dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, les alcalis, l'ammoniaque, la baryte hydratée, l'acide azotique, l'eau régale, le cyanure de potassium et les sulfites alcalins (Raab) ⁽⁵⁷³⁾.

— C^4S . — Enfin on avait mentionné un sulfure C^4S dont l'existence est douteuse [Löw, Clément et Desormes, Berzélius ^(574 à 576)].

BISULFURE DE CARBONE $CS^2 = 76,12$ (C : 15,76 ; S : 84,24)

(Sulfure de carbone ordinaire)

Historique. — Le sulfure de carbone a été obtenu, pour la première fois, par Lampadius ⁽⁵⁷⁷⁾, en 1796, en distillant une houille pyriteuse; il a été étudié ensuite par Clément et Desormes, Trommsdorff, Berthollet, Vauquelin et Robiquet, Cluzel, Thénard et Vauquelin, Berzélius et Marcet, Berzélius ^(578 à 585). On le rencontre dans le gaz d'éclairage (Hofmann) ⁽⁵⁸⁶⁾, dans les gaz des fosses d'aisances (Scanlan et Anderson) ⁽⁵⁸⁷⁾, dans les pétroles et benzines du commerce [Hager, Vincent et Delachanal, Helbing ^(588 à 590)], dans l'huile de moutarde [Hofmann, Mylius ⁽⁵⁹¹⁻⁵⁹²⁾].

Préparation. — On prépare le sulfure de carbone en faisant passer du soufre en vapeurs sur du charbon chauffé au rouge et en condensant le produit obtenu. La formation du sulfure de carbone commence au rouge sombre; elle est maximum au rouge (Sidot) ⁽⁵⁹³⁾. Berthelot a démontré, par une expérience élégante, que le sulfure de carbone, composé endother-

^(572 a) LENGYELD. Ber. Chem. Gesell. 26-2960-1894. — ⁽⁵⁷³⁾ RAAB. Neues Rep. Pharm. 19-449-1870; B. Soc. Ch. 15-41-1872. — ⁽⁵⁷⁴⁾ LÖW. Jahresh. 157-1867. — ⁽⁵⁷⁵⁾ CLÉMENT et DESORMES. An. Ph. Gilbert. 13-75. — ⁽⁵⁷⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Gilbert. 48-177; An. Ph. Chem. Pogg. 6-444-1826. — ⁽⁵⁷⁷⁾ LAMPADIUS. Gehlen's N. allgem. J. Chem. 2-192. — ⁽⁵⁷⁸⁾ CLÉMENT et DESORMES. An. Ch. Ph. 42-121-1802. — ⁽⁵⁷⁹⁾ TROMMSDORFF. J. der Pharm. 17-29-1808. — ⁽⁵⁸⁰⁾ BERTHOLLET. Mém. Soc. d'Arcueil 1-304; An. Ph. Gilbert. 28-427. — ⁽⁵⁸¹⁾ VAUQUELIN et ROBQUET. An. Ch. Ph. 61-157-1807. — ⁽⁵⁸²⁾ CLUZEL. An. Ch. Ph. 84-72-113-1812. — ⁽⁵⁸³⁾ THÉNARD et VAUQUELIN. An. Ch. Ph. 85-252-1813. — ⁽⁵⁸⁴⁾ BERZÉLIUS et MARCET. An. Ph. Gilbert. 48-155. — ⁽⁵⁸⁵⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 6-444-1826. — ⁽⁵⁸⁶⁾ HOFMANN. Chem. Soc. Quart. J. 13-85. — ⁽⁵⁸⁷⁾ SCANLAN et ANDERSON. Jahresh. 266-1850. — ⁽⁵⁸⁸⁾ HAGER. Polyt. J. Dingler 183-165. — ⁽⁵⁸⁹⁾ VINCENT et DELACHANAL. Jahresh. 382-1878. — ⁽⁵⁹⁰⁾ HELBING. An. Chem. Pharm. Lieb. 172-281-1874; Jahresh. 360-1874. — ⁽⁵⁹¹⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 13-1732-1880. — ⁽⁵⁹²⁾ MYLIUS. Ar. der Pharm. 7-207. — ⁽⁵⁹³⁾ SIDOT. C. R.

mique, se détruisait partiellement à sa température de formation. Pour cela, il a fait passer de la vapeur de soufre sur du charbon contenu dans l'espace annulaire de deux tubes concentriques de porcelaine chauffés, et il s'est formé du sulfure CS_2 , tandis que de la vapeur de sulfure de carbone traversant le tube central du même appareil se décomposait en partie.

En pratique, on porte au rouge du coke disposé dans une cornue cylindrique et l'on fait arriver au fond le soufre par un tube disposé à cet effet. Le produit formé est condensé soigneusement dans des touries et dans des serpentins refroidis placés à la suite de l'appareil. Ces dispositifs ont été modifiés de diverses façons, mais sont restés basés sur le même principe [Perroncel, Gérard et Aubert, Deiss, Galy-Cazalat et Huillard, Singer⁽⁵⁹⁴⁾]. Le gaz hydrogène sulfuré, qui se forme en même temps, peut être retenu par la chaux (Deiss)⁽⁵⁹⁵⁾, ou par l'hydrate ferrique (Payen).

Purification. — Le sulfure de carbone brut ainsi obtenu renferme une certaine quantité de produits sulfurés à odeur fétide dont on doit chercher à le débarrasser, au moins en grande partie. De nombreux procédés ont été indiqués à ce sujet.

On peut le mettre en contact avec du bichlorure de mercure en poudre fine en agitant, puis distiller sur une certaine quantité d'un corps gras inodore (Cloëz)⁽⁵⁹⁶⁾; ou l'abandonner au contact du cuivre réduit (Millon)⁽⁵⁹⁷⁾; le mélanger avec un lait de chaux, distiller et le conserver sur des copeaux de cuivre, de zinc ou de fer ou sur de la litharge [Millon⁽⁵⁹⁷⁾, Commaille⁽⁵⁹⁸⁾]; Wittstein⁽⁵⁹⁹⁾ conteste l'efficacité de ce procédé. On peut encore l'agiter avec du mercure [Sidot⁽⁶⁰⁰⁾, Cloëz⁽⁶⁰⁰⁾], ou avec un mélange d'azotate de plomb et de plomb métallique (S. Kern)⁽⁶⁰¹⁾; le distiller sur une graisse végétale, le faire digérer avec de l'acide nitrique fumant, laver à l'eau et rectifier (Friedeburg)⁽⁶⁰²⁾; le traiter par le permanganate de potassium, laver et sécher (Allary)⁽⁶⁰³⁾; ou, enfin, le distiller sur la chaux vive, agiter avec le permanganate, le mercure, le sulfate mercurique, et enfin rectifier (Obach)⁽⁶⁰⁴⁾. [Marcquart, Chenevier, Hunruh^(605 à 607)]. La décomposition des sulfocarbonates métalliques est un procédé de préparation de sulfure de carbone pur (Delachanal et Mermet)⁽⁶⁰⁸⁾.

Formation. — Le sulfure de carbone prend naissance en faisant réagir, l'un sur l'autre, ses éléments composants au rouge [Clément et Desormes, Brunner, Mulder, Berthelot, Stein, Schrötter, Sidot, Fabre et Silbermann^(609 à 616)]; en chauffant des matières carbonées avec le soufre

69-1505-1869. — (594) SINGER. B. Soc. Ch. (3)-1-674-1880. — (596) DEISS. B. Soc. Enc. 717-1863. — (596) CLOËZ. Oxydation des matières grasses végétales, 1866; Jahresb. 245-1869. — (597) MILLON. B. Soc. Ch. 10-517-1869. — (598) COMMAILLE. J. der Pharm. (4)-8-521-1868. — (599) WITTSTEIN. Vierteljahrsschr. Pharm. 18-288. — (600) CLOËZ. C. R. 69-1556-1869. — (601) S. KERN. Chem. N. 32-165-1875. — (602) FRIEDEBURG. Ber. Chem. Gesell. 8-1616-1875. — (603) ALLARY. B. Soc. Ch. (2)-35-491-1880. — (604) OBACH. J. prakt. Chem. (2)-26-281. — (605) MACQUART. Ber. Chem. Gesell. 9-1271876. — (606) CHENEVIER. Z. anal. Chem. 31-68. — (607) HUNRUH. Z. anorg. Chem. 32-407-1902. — (608) DELACHANAL et MERMET. C. R.

(Harz, Zucker, Wachs); par l'action du chlorure de carbone sur un sulfure métallique ou sur le sulfure de phosphore (Rathke) ⁽⁶¹⁷⁾.

Propriétés physiques. — Le sulfure de carbone est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur aromatique quand il est pur.

Densité 1,295 à 0° (Gay-Lussac).		Densité 1,29858 à 0° (Buff) ⁽⁶¹⁹⁾ .
— 1,271 à 15°		— 1,26652 à 17°.
— 1,29215 à 0° (Thorpe) ⁽⁶¹⁸⁾ .		— 1,2634 à 20° (Nasini) ⁽⁶²⁰⁾ .

Schiff ⁽⁶²¹⁾, Lampadius ⁽⁵⁷⁷⁾, Clément et Desormes ⁽⁵⁷⁸⁾, Pierre, Frankenheim, Haagen, de la Rive, Winkelmann, Ramsay, Weber, Brown, Friedbrough Brühl ^(622 à 651).

Point d'ébullition :

469,6 (Gay-Lussac); 469,2 (Regnault) ⁽⁶³²⁾; 469,04 (Thorpe) ⁽⁶¹⁸⁾; 47° sous 768^{mm},5 (Schiff) ⁽⁶²¹⁾; 470,5 sous 764^{mm} (Nasini) ⁽⁶²⁰⁾. Voir aussi Lampadius ⁽⁵⁷⁷⁾, Pierre ⁽⁶²²⁾, Andrews ⁽⁶²³⁾, Haagen ⁽⁶²⁴⁾, Ramsay ⁽⁶²⁷⁾, Thorpe ⁽⁶¹⁸⁾, Schiff ⁽⁶²¹⁾, Nasini ⁽⁶²⁰⁾, Friedbrough ⁽⁶³⁰⁾, Crafft ⁽⁶³⁴⁾, Sajotschewsky ⁽⁶³⁵⁾, Arctowski ⁽⁶³⁶⁾.

Densité de vapeur :

2,68 (calculé : 2,62) (V. et C. Meyer) ⁽⁶³⁷⁾.

Par évaporation dans le vide, il produit un froid de — 60°. Refroidi à l'aide de l'éthylène bouillant dans le vide, le sulfure de carbone se solidifie à — 116° et fond ensuite à — 110° [Wroblewski et Olszewski ⁽⁶³⁸⁾, Faraday, Wachtler, Ballo, Berthelot, Duclaux ^(639 à 643)]. Température critique : 277°,7; pression critique : 78^{atm},1 (Dewar) ⁽⁶⁴⁴⁾. [Sajotschewski ⁽⁶³⁵⁾, Hannay et Hogarth, Clark ⁽⁶⁴⁵⁻⁶⁴⁶⁾]. La dilatation en volume du sulfure de carbone a été étudiée par I. Pierre ⁽⁶²²⁾, Ilirn ⁽⁶⁴⁷⁾, Hannay ⁽⁶⁴⁸⁾. La dilatation et la compression de sa vapeur ont été étudiées par Horstmann ⁽⁶⁴⁹⁾, Herwig ⁽⁶⁵⁰⁾, Thorpe ⁽⁶¹⁸⁾, Amagat ⁽⁶⁵¹⁾.

Le coefficient de compressibilité du sulfure de carbone à 14° est de

79-1078-1874. — ⁽⁶⁰⁰⁾ CLÉMENT et DESORMES. An. Ph. Gilbert. **13-75**. — ⁽⁶¹⁰⁾ BRUNNER. An. Ph. Chem. Pogg. **17-484-1829**. — ⁽⁶¹¹⁾ MULDER. J. prakt. Chem. **13-444-1858**. — ⁽⁶¹²⁾ BERTHELOT. C. R. **67-1251-1868**. — ⁽⁶¹³⁾ STEIN. J. prakt. Chem. **106-316-1869**. — ⁽⁶¹⁴⁾ SCHNÖTTER. An. Chem. Pharm. Lieb. **39-297-1836**. — ⁽⁶¹⁵⁾ SIDOT. C. R. **69-1505-1869**; Il. Soc. Ch. **13-525-1870**. — ⁽⁶¹⁶⁾ FABRE et SILBERMANN. An. Ch. Ph. (5)-**34-450-1852**. — ⁽⁶¹⁷⁾ RATHKE. An. Chem. Pharm. Lieb. **152-200-1869**. — ⁽⁶¹⁸⁾ THORPE. J. Chem. Soc. **37-364-1880**. — ⁽⁶¹⁹⁾ BUFF. An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. **4-129-150-1866**; Jahreshb. **17-1866**. — ⁽⁶²⁰⁾ NASINI. Ber. Chem. Gesell. **15-2878-1882**. — ⁽⁶²¹⁾ SCHIFF. Ber. Chem. Gesell. **14-2761-1881**. — ⁽⁶²²⁾ I. PIERRE. An. Ch. Ph. (3)-**15-325-1805**. — ⁽⁶²³⁾ FRANKENHEIM. An. Ph. Chem. Pogg. **72-178-1847**; Jahreshb. **6-1847-1848**. — ⁽⁶²⁴⁾ HAAGEN. An. Ph. Chem. Pogg. **131-117-1867**. — ⁽⁶²⁵⁾ DE LA RIVE. Jahreshb. **191-1870**; An. Sc. ph. nat. **38-209**. — ⁽⁶²⁶⁾ WINKELMANN. An. Ph. Chem. Pogg. **150-592-1875**; Jahreshb. **56-1875**. — ⁽⁶²⁷⁾ RAMSAY. J. Chem. Soc. **35-463-1879**. — ⁽⁶²⁸⁾ WEBER. Jahreshb. **99-1879**. — ⁽⁶²⁹⁾ BROWN. Jahreshb. **57-1881**. — ⁽⁶³⁰⁾ FRIEDBOURGH. Chem. N. **48-97-1883**. — ⁽⁶³¹⁾ BRÜHL. Z. ph. Chem. **22-373-1897**. — ⁽⁶³²⁾ REGNAULT. Jahreshb. **66-1863**. — ⁽⁶³³⁾ ANDREWS. J. Chem. Soc. **1-27-1847**; An. Ph. Chem. Pogg. **75-501-1845**. — ⁽⁶³⁴⁾ CRAFT. Ber. Chem. Gesell. **20-709-1887**. — ⁽⁶³⁵⁾ SAJOTSCHEWSKY. Jahreshb. **65-1879**. — ⁽⁶³⁶⁾ ARCTOWSKI. Z. anorg. Chem. **6-255-1894**. — ⁽⁶³⁷⁾ V. et C. MEYER. Ber. Chem. Gesell. **11-2257-1878**. — ⁽⁶³⁸⁾ WROBLEWSKI et OLSZEWSKI. C. R. **96-1140-1883**; Monatsh. Chem. **4-337**. — ⁽⁶³⁹⁾ FARADAY. Ph. Mag. **26-253-1845**. — ⁽⁶⁴⁰⁾ WARTHA. Ber. Chem. Gesell. **3-80-1870**. — ⁽⁶⁴¹⁾ BALLO. Ber. Chem. Gesell. **4-118-1871**. — ⁽⁶⁴²⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (3)-**46-490-1856**. — ⁽⁶⁴³⁾ DUCLAUX. C. R. **64-1099-1867**. — ⁽⁶⁴⁴⁾ DEWAR. Chem. N. **51-27-1885**. — ⁽⁶⁴⁵⁾ HANNAY et HOGARTH. Chem. N. **41-105-1880**; Jahreshb. **40-1880**. — ⁽⁶⁴⁶⁾ CLARK. Ph. Mag. **10-529-1837**; Jahreshb. **44-1880**. — ⁽⁶⁴⁷⁾ ILIRN. An. Ch. Ph. (4)-**10-57-1867**. — ⁽⁶⁴⁸⁾ HANNAY. Chem. N. **28-277-1873**. — ⁽⁶⁴⁹⁾ HORSTMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. Supp. **6-51-1868**. — ⁽⁶⁵⁰⁾ HERWIG. An. Ph. Chem. Pogg. **137-19-56-1869**; **141-85-1870**; An. Ch. Ph. (4)-**18-440-1869**. — ⁽⁶⁵¹⁾ AMAGAT. C. R. **105-1121-1887**. — ⁽⁶⁵²⁾ AMAURY et DESCAMPS. C.

0,0000655 par atmosphère (Amaury et Descamps) ⁽⁶⁵²⁾. A + 8° et sous la pression de 607 atmosphères, la compressibilité est de 0,0000980 (non corrigée de la contraction de l'enveloppe) (Cailletet) ⁽⁶⁵³⁾. Entre 9 et 58 atmosphères, elle est de 0,000087 à 15°,6 et de 0,000174 à 99°,5 (Amagat) ⁽⁶⁵⁴⁾.

Regnault, Wüllner et Grotrian, de Ilen, Herwig, Horstmann, Winkelmann, Jarolimek ont étudié ^(655 à 661) la tension et la densité de vapeur.

Pouvoir réfringent : 1,645 (Gay-Lussac); 1,653 (de la Rive) ⁽⁶⁶²⁾. Nasini et Kanonnikof ⁽⁶⁶³⁻⁶⁶⁴⁾. Croullebois ⁽⁶⁶⁵⁾ a déterminé l'indice de réfraction et de dispersion de la vapeur.

Le sulfure de carbone est une des substances qui ont le plus fort coefficient de polarisation. Son pouvoir spécifique de polarisation magnéto-rotatoire est 5,160 par rapport à celui de l'eau [de la Rive ⁽⁶⁶²⁾, Haagen ⁽⁶⁶⁶⁾]. [Kundt et Röntgen, Bichat, Rayleigh, Gardon, Becquerel, Quinke, Köpsel, Rodger et Watson ^(667 à 674).]

Chaleur spécifique : 0,2468 de 14° à 29°,5 (Schüller) ⁽⁶⁷⁵⁾,

0,2575 + 0,000182 *t* entre 4°,47 et 18°,62

[Winkelmann ⁽⁶⁷⁶⁾, Hirn ⁽⁶⁷⁷⁾]. La chaleur spécifique de la vapeur a été étudiée par Regnault, Winkelmann, Müller ^(678 à 680). Conductibilité électrique : 0,055 par rapport à celle de l'eau (Saïd-Effendi) ⁽⁶⁸¹⁾. [Blakrode, Bartoli et Papasogli, Thomson et Newal, Gordon, Klemencic, Hopkinson, Schuhmeister, Eaton, Jamin et Maneuvrier, Quinke, Maggie, Cohen ^(682 à 695)]. Certains métaux, argent, aluminium, fer, s'électrisent par le frottement avec le sulfure de carbone dans un tube de verre avec

R. 68-1564-1860. — ⁽⁶⁸³⁾ CAILLETET. C. R. 75-77-1872. — ⁽⁶⁵⁴⁾ AMAGAT. C. R. 85-27-159-1877. — ⁽⁶⁵⁵⁾ REGNAULT. C. R. 50-1063-1860; Jahresh. 59-1860; 66-1865. — ⁽⁶⁵⁶⁾ WÜLLNER et GROTRIAN. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-11-545-1880. — ⁽⁶⁶⁷⁾ DE HEEN. B. Ac. Belg. (3)-9-281; Jahresh. 75-1885. — ⁽⁶⁵⁸⁾ HERWIG. An. Ph. Chem. Pogg. 137-19-1869; Jahresh. 71-1869. — ⁽⁶⁵⁹⁾ HORSTMANN. Jahresh. 50-1868. — ⁽⁶⁶⁰⁾ WINKELMANN. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-9-208-358-1880; Jahresh. 49-1880. — ⁽⁶⁶¹⁾ JAROLIMEK. Monatsch. Chem. 4-195; Jahresh. 79-1883. — ⁽⁶⁶²⁾ DE LA RIVE. An. Ch. Ph. (4)-15-57-1868; 22-17-1871. — ⁽⁶⁶³⁾ NASINI. Ber. Chem. Gesell. 15-2885-1882. — ⁽⁶⁶⁴⁾ KANONNIKOF. J. prakt. Chem. (2)-31-521-1885. — ⁽⁶⁶⁵⁾ CROULLEBOIS. An. Ch. Ph. (4)-20-156-1870; C. R. 67-696-1868. — ⁽⁶⁶⁶⁾ HAAGEN. An. Ph. Chem. Pogg. 131-117-1867. — ⁽⁶⁶⁷⁾ KÜNDT et RENTGEN. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-6-352; 8-278-1879; Jahresh. 144-1879. — ⁽⁶⁶⁸⁾ BICHAT. C. R. 88-712-1870. — ⁽⁶⁶⁹⁾ RAYLEIGH. Proc. Roy. Soc. 37-146-1885; Proc. Roy. Soc. 38-76-1885. — ⁽⁶⁷⁰⁾ GORDON. Jahresh. 1-1884. — ⁽⁶⁷¹⁾ BECQUEREL. C. R. 100-1574-1885; An. Ch. Ph. (6)-6-145-1885. — ⁽⁶⁷²⁾ QUINKE. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-24-606-1885; Jahresh. 541-1885. — ⁽⁶⁷³⁾ KÖPSEL. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-26-456-1885; Jahresh. 543-1885. — ⁽⁶⁷⁴⁾ ROGER et WATSON. Phil. Trans. 186 A-621; Z. ph. Chem. 19-323-1896. — ⁽⁶⁷⁵⁾ SCHÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. Ergänzungsband. 5-116-192-1871. — ⁽⁶⁷⁶⁾ WINKELMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 150-592-1875. — ⁽⁶⁷⁷⁾ HIRN. An. Ch. Ph. (4)-10-63-91-1867. — ⁽⁶⁷⁸⁾ REGNAULT. C. R. 36-676-1853. — ⁽⁶⁷⁹⁾ WINKELMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 150-603-1873; Jahresh. 58-1873. — ⁽⁶⁸⁰⁾ MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-18-94-1883; Jahresh. 157-1883. — ⁽⁶⁸¹⁾ SAÏD-EFFENDI. C. R. 68-1565-1869. — ⁽⁶⁸²⁾ BLEEKRODE. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-3-161-1878; Jahresh. 148-1878. — ⁽⁶⁸³⁾ BARTOLI et PAPASOGGI. Gazzet. ch. ital. 13-35. — ⁽⁶⁸⁴⁾ THOMSON et NEWAL. Proc. Roy. Soc. 42-416-1887. — ⁽⁶⁸⁵⁾ GORDON. Proc. Roy. Soc. 27-270-1878; 28-155-1879. — ⁽⁶⁸⁶⁾ KLEMENCIC. An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-91-712; Jahresh. 1-226-1885. — ⁽⁶⁸⁷⁾ HOPKINSON. Proc. Roy. Soc. 43-156-1889. — ⁽⁶⁸⁸⁾ SCHUHMEISTER. An. Ph. Chem. Wiedm. 83-45; Jahresh. 1108-1881. — ⁽⁶⁸⁹⁾ EATON. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-15-225-1882; Jahresh. 167-1882. — ⁽⁶⁹⁰⁾ JAMIN et MANEUVRIER. C. R. 95-6-1882. — ⁽⁶⁹¹⁾ QUINKE. Jahresh. 54-1870. — ⁽⁶⁹²⁾ MAGGIE. An. Ph. Chem. Wiedm. (2)-25-421-1885; Jahresh. 84-1885. — ⁽⁶⁹³⁾ COHEN. Chem. N. 54-306-1886.

production d'étincelles au sein du liquide (Sidot)⁽⁶⁹⁴⁾. La constante diélectrique a été mesurée par Drude⁽⁶⁹⁵⁾. Distillé sous une couche d'eau, le sulfure de carbone passe mélangé d'eau en bouillant à 42°,6 sous 740^{mm} [Kundt, Naumann⁽⁶⁹⁶⁻⁶⁹⁷⁾].

Liveing et Dewar⁽⁶⁹⁸⁾ ont étudié son spectre d'absorption.

Le sulfure de carbone dissout l'iode, le soufre, le phosphore, le camphre, le caoutchouc (Gérard), l'anhydride sulfureux liquide (Sestini)⁽⁶⁹⁹⁾, le triiodure de bore (Moissan). Il se mélange avec les huiles essentielles, les huiles grasses, l'alcool et l'éther. Il forme avec l'eau un hydrate cristallisé prenant naissance quand on le filtre à l'air [Berthelot⁽⁷⁰⁰⁾, Duclaux⁽⁷⁰¹⁾, Villard⁽⁷⁰²⁾]. Le sulfure de carbone n'est pas complètement insoluble dans l'eau : mais il s'y décompose lentement (Sestini)⁽⁷⁰³⁾. 1 lit. d'eau dissout en sulfure de carbone : 1^{er},78 à 15° (Dumas)⁽⁷⁰⁴⁾; 2^{er},03 à 13-14° (Page)⁽⁷⁰⁵⁾; 1^{er},94 à 10° (Chancel et Parmentier)⁽⁷⁰⁶⁾. D'après ces auteurs, la solubilité décroît à mesure que la température s'élève. Ckiandi, Péligré⁽⁷⁰⁷⁻⁷⁰⁸⁾.

Le sulfure de carbone est soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu; pour l'alcool aqueux, le point de saturation est en rapport avec la richesse de l'alcool. A 17°, 10^{cc} d'alcool dissolvent en sulfure de carbone (Tuchschmidt et Follenius)⁽⁷⁰⁹⁾ :

18 ^{cc} ,2	pour l'alcool à	98°,5
10 ^{cc} ,0	—	96°,95
5 ^{cc} ,0	—	91°,57
2 ^{cc} ,0	—	76°,02
0 ^{cc} ,0	—	47°,90

Schüller, Marignac, Winkelmann, Gutrie, Brown^(710 à 714) ont étudié les mélanges de sulfure de carbone avec l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, le chlorure de carbone.

La plupart des sels métalliques sont insolubles dans le sulfure de carbone, sauf les chlorure, bromure et iodure mercuriques, le chlorure ferrique, le nitrate de plomb et surtout le nitrate de mercure (Arctowski)⁽⁶⁵⁰⁾. La vapeur de sulfure de carbone est absorbée par le charbon végétal [Hunter⁽⁷¹⁵⁾, Eiloart⁽⁷¹⁶⁾].

Chaleur de formation C : diam. + S² sol. = CS² gaz — 21^{cal},4. Chaleur de combustion : + 252^{cal},8; + 253^{cal},3; + 265^{cal},1. [Berthelot, Thomsen⁽⁷¹⁷⁻⁷¹⁸⁾].

— (694) SIDOT. C. R. 74-470-1872. — (695) DRUDE. Z. ph. Chem. 23-267-1897. — (696) KUNDT. An. Ph. Chem. Pogg. 140-489-1870. — (697) NAUMANN. Ber. Chem. Gesell. 10-1427-1877. — (698) LIVEING et DEWAR. Chem. N. 47-121-1883. — (699) SESTINI. Gazzet. ch. ital. 71-473. — (700) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-46-490-1856. — (701) DUCLAUX. C. R. 64-1099-1867. — (702) VILLARD. An. Ch. Ph. (7)-11-289-1897. — (703) SESTINI. B. Soc. Ch. 17-253-1872. — (704) DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-7-5-1876. — (705) PAGE. Jahresb. 279-1880; Chem. N. 44-195-1880. — (706) CHANCEL et PARMENTIER. C. R. 99-892-1884; 100-773-1885. — (707) CKIANDI. B. Soc. Ch. (2)-43-562-1885. — (708) PÉLIGRÉ. B. Soc. Ch. (2)-43-563-1885. — (709) TUCHSCHMIDT et FOLLENIUS. Ber. Chem. Gesell. 4-583-1871. — (710) SCHÜLLER. Jahresb. 89-1870. — (711) MARIGNAC. Jahresb. 105-1870. — (712) WINKELMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 150-605-1873; Jahresb. 58-1873. — (713) GUTRIE. Chem. N. 50-253-1881; Jahresb. 1-123-1884. — (714) BROWN. J. Chem. Soc. 35-547-1879; 39-202-304-1881. — (715) HUNTER. J. Chem. Soc.

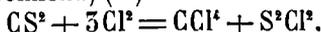
Propriétés chimiques. — Sous l'influence de la lumière solaire, le sulfure de carbone se décomposerait en soufre et protosulfure de carbone (Sidot) ⁽⁷¹⁹⁾. D'après Berthelot cette décomposition est partielle en présence de l'oxygène de l'air et ne se produit pas à la lumière diffuse. Cette oxydation est déterminée, à la température ordinaire, par le travail préliminaire des énergies lumineuses [Lœw, Kern, Berthelot ^(720 à 722)].

Quand on le fait passer à travers un tube de porcelaine porté au rouge, il se décompose partiellement en soufre et carbone et il s'établit un équilibre entre le sulfure de carbone, le soufre et le charbon [Berthelot, Stein, Buff et Hofmann ^(723 à 725)].

Le sulfure de carbone ne conduit pas le courant et n'est pas décomposé par un courant de 450 éléments (Lapschin et Fichanowitsch) ⁽⁷²⁶⁾. La vapeur de sulfure de carbone n'est pas attaquée par l'étincelle électrique à 100° en présence d'électrodes en charbon [Hofmann ⁽⁷²⁸⁾, Arctowski, Lengyel ⁽⁷²⁹⁻⁷³⁰⁾]. Les vapeurs de sulfure de carbone, mélangées d'hydrogène et dirigées sur de la mousse de platine chauffée, se décomposent en hydrogène sulfuré et charbon (Cossa) ⁽⁷³¹⁾. Sous l'action de l'effluve, l'hydrogène et le sulfure de carbone fournissent un produit solide, jaune, ayant l'odeur du mercaptan et répondant à la formule C²H²S⁴ [Berthelot, Losanitsch et Jovitschitsch ⁽⁷³²⁻⁷³³⁾]. L'azote, l'argon et l'hélium se combinent aussi au sulfure de carbone sous l'action de l'effluve (Berthelot) ⁽⁷³²⁾.

La vapeur de sulfure de carbone s'enflamme à froid au contact du fluor. Si l'on fait arriver un courant de gaz fluor au milieu de sulfure de carbone liquide, chaque bulle de gaz devient lumineuse. Il se dégage un mélange gazeux de fluorures de soufre et de carbone, sans qu'il y ait dépôt de charbon (Moissan).

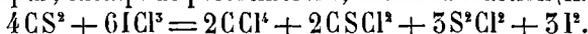
Le chlore sec transforme le sulfure de carbone en tétrachlorure de carbone au rouge, et en sulfochlorure à la température ordinaire; à l'état humide, il produit du chlorure trichlorométhylsulfureux ou sulfite de tétrachlorure de carbone CCl⁴SO² (Kolbe) ⁽⁷³⁴⁾. En présence de perchlorure de molybdène, il se fait du tétrachlorure de carbone et du protochlorure de soufre (Aronheim) ⁽⁷³⁵⁾ :



Le perchlorure de phosphore donne aussi du tétrachlorure de carbone [Carius, Rathke ⁽⁷³⁶⁻⁷³⁷⁾]. Le sulfure de carbone réagit à chaud sur le chlo-

(2)-6-186-1868. — ⁽⁷¹⁶⁾ EILOART. Chem. N. 52-184-1885. — ⁽⁷¹⁷⁾ BERTHELOT. C. R. 94-191-707-1880; An. Ch. Ph. (5)-23-209; B. Soc. Ch. (2)-41-9-1884. — ⁽⁷¹⁸⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 16-2616-1883. — ⁽⁷¹⁹⁾ SIDOT. C. R. 74-179-1872; 81-32-1875. — ⁽⁷²⁰⁾ LÆW. Z f Chem. 11-622-1868. — ⁽⁷²¹⁾ KERN. Jahrb. 216-1876. — ⁽⁷²²⁾ BERTHELOT. C. R. 126-1060-1898. — ⁽⁷²³⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-11-450-1869; C. R. 67-1251. — ⁽⁷²⁴⁾ STEIN. J. prakt. Chem. 106-316-1869. — ⁽⁷²⁵⁾ BUFF et HOFMANN. Jahrb. 29-1860; An. Chem. Pharm. Lieb. 113-129-1860. — ⁽⁷²⁶⁾ LAPSCHIN et FICHANOWITSCH. B. Ac. N. Pétersb. 10-81; J. Pharm. (3)-61-95; Jahrb. 51-1861. — ⁽⁷²⁷⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 4-245-1871. — ⁽⁷²⁸⁾ ARCTOWSKI. Z. anorg. Chem. 8-314-1895. — ⁽⁷²⁹⁾ LENGYEL. Ber. Chem. Gesell. 27-59. — ⁽⁷³¹⁾ COSSA. Ber. Chem. Gesell. 1-117-1868. — ⁽⁷³²⁾ BERTHELOT. C. R. 129-153-1899; An. Ch. Ph. (7)-19-145-1900; C. R. 120-1315-1895. — ⁽⁷³³⁾ LOSANITSCH et JOVITSCHITSCH. Ber. Chem. Gesell. 30-135-1897. — ⁽⁷³⁴⁾ KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 45-41-1843; 54-148-1845. — ⁽⁷³⁵⁾ ARONHEIM. Ber. Chem. Gesell. 9-1788-1876. — ⁽⁷³⁶⁾ CARIUS. An. Chem.

rure de soufre avec formation de tétrachlorure de carbone. Le trichlorure d'iode agit, à froid, en donnant du chlorure de soufre, du tétrachlorure de carbone et un chlorure double d'iode et de soufre (Weber) ⁽⁷³⁸⁾; le trichlorure d'iode pur, exempt de protochlorure, donne la réaction (Hannay) ⁽⁷³⁹⁾:



[Klason, Hofmann, Müller, Husemann, Bertrand et Finot ^(740 à 744)].

Le brome n'a pas d'action au rouge sur le sulfure de carbone; mais un mélange de ces deux corps en présence de l'eau, donne après plusieurs mois du sulfoxybromure de carbone (Berthelot) ⁽⁷⁴⁵⁾. En présence de bromure d'iode, d'antimoine ou autres, il se fait du tétrabromure de carbone (Boles et Groves) ⁽⁷⁴⁶⁾; le même corps prend naissance par l'action de brome en présence d'eau ou d'alcali et à la lumière directe [Habermann ⁽⁷⁴⁷⁾, Urech ⁽⁷⁴⁸⁾].

Chauffé en présence de l'air, le sulfure de carbone brûle avec une flamme bleue en fournissant des acides carbonique et sulfureux; avec l'oxygène, il produit en brûlant une forte détonation au contact d'un corps chaud; il est plus inflammable que l'éther (Berthelot) ⁽⁷⁴⁵⁾. L'oxydation de ce corps a été étudié par Millon, Becquerel, Dixon et Russell ^(750 à 753). Le sulfure de carbone transforme, à haute température, le silicium en sulfure (Colson) ⁽⁷⁵³⁾. Sa vapeur attaque le bore pur au rouge vif en produisant du sulfure de bore (Moissan) ^(753 a).

Les métaux alcalins et leurs amalgames réagissent sur le sulfure de carbone à chaud [Berzélius, Löw, Hermann, Guignet, Reichl ^(754 à 758)]. Avec l'alliage liquide de potassium et de sodium, le sulfure de carbone forme un enduit brun jaunâtre éminemment explosif (Thorpe) ⁽⁷⁵⁹⁾. La mousse de platine, sur laquelle passe un courant d'azote chargé de vapeurs de sulfure de carbone à 450°, se convertit en une poudre noire Pt²S²C qui brûle dans l'oxygène au-dessus du rouge et qui n'est pas attaquée par les acides chlorhydrique et azotique et qui l'est à peine par l'eau régale (Schützenberger) ⁽⁷⁶⁰⁾.

Cluzel, Thénard et Vauquelin, Merz et Weith, Wöhler ^(761 à 764) ont été

Pharm. Lieb. **113**-195-1860. — ⁽⁷⁵⁷⁾ RATHKE. Z. f. Chem. 57-1870; An. Pharm. Chem. Lieb. **167**-198-1875. — ⁽⁷⁵⁸⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **128**-459-1866; Jahresb. 158-1866. — ⁽⁷⁵⁹⁾ HANNAY. Chem. N. **28**-254-1875; Jahresb. 217-1878. — ⁽⁷⁶⁰⁾ KLASON. Ber. Chem. Gesell. **20**-2576-1887. — ⁽⁷⁴¹⁾ HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-264-1860; Jahresb. 591-1860. — ⁽⁷⁴²⁾ MÜLLER. J. Chem. Soc. **15**-41-1862. — ⁽⁷⁴³⁾ HUSEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **117**-229-1861; Jahresb. 122-1861. — ⁽⁷⁴⁴⁾ BERTRAND et FINOT. Chem. Centr. Bl. 661-1880. — ⁽⁷⁴⁵⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (3)-**53**-145-1858. — ⁽⁷⁴⁶⁾ BOLAS et GROVES. J. Chem. Soc. (2)-7-77-1869; Ber. Chem. Gesell. **3**-508-1870. — ⁽⁷⁴⁷⁾ HABERMANN. Ber. Chem. Gesell. **6**-549-1875. — ⁽⁷⁴⁸⁾ URECH. Ber. Chem. Gesell. **15**-990-1882. — ⁽⁷⁴⁹⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (3)-**49**-486; **51**-74-1857. — ⁽⁷⁵⁰⁾ MILLON. C. R. **51**-249-1860. — ⁽⁷⁵¹⁾ BECQUEREL. C. R. **56**-237-1863. — ⁽⁷⁵²⁾ DIXON et RUSSELL. J. Chem. Soc. **75**-600-1899. — ⁽⁷⁵³⁾ COLSON. C. R. **94**-1526-1882. — ^(753 a) MOISSAN. C. R. **113**-205-1892. — ⁽⁷⁵⁴⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **6**-444. — ⁽⁷⁵⁵⁾ LÖW. Jahresb. 140-1865; 119-1866. — ⁽⁷⁵⁶⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. **79**-448-1860; Jahresb. 597-1860. — ⁽⁷⁵⁷⁾ GUIGNET. B. Soc. Ch. 111-1861. — ⁽⁷⁵⁸⁾ REICHL. Chem. Centr. Bl. 420-1880. — ⁽⁷⁵⁹⁾ THORPE. J. Chem. Soc. **55**-220-1889. — ⁽⁷⁶⁰⁾ SCHÜTZENBERGER. C. R. **111**-391-1890. — ⁽⁷⁶¹⁾ CLUZEL. An. Ch. Ph. **84**-72. — ⁽⁷⁶²⁾ THÉNARD et VAUQUELIN. An. Ch. Ph. **83**-252-1812. — ⁽⁷⁶³⁾ MERZ et WEITH. Jahresb. Techn. **11**-513; **12**-241. — ⁽⁷⁶⁴⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **17**-482. — ⁽⁷⁶⁵⁾ SCHÜTZENBERGER. B. Soc. Ch. **25**-146. —

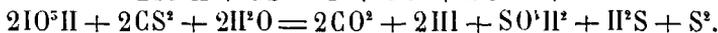
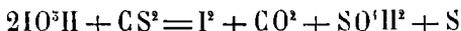
dié l'action du fer, du cuivre, de l'étain dans diverses conditions sur le sulfure de carbone.

Un mélange d'eau et de sulfure de carbone chauffé, sous pression, forme des cristaux d'une combinaison instable $\text{H}^2\text{S} + \text{CS}^2$; une réaction analogue a lieu par le passage d'un courant d'acide sulfhydrique chargé de vapeurs de sulfure de carbone dans un tube refroidi à -25° (Schützenberger) ⁽⁷⁶⁵⁾. En chauffant un mélange d'eau et de sulfure de carbone à 150° , Schlagdenhauffen ⁽⁷⁶⁶⁾ a obtenu les acides carbonique et sulfhydrique (Cagniard de la Tour) ⁽⁷⁶⁷⁾.

L'action de l'eau, à la température ordinaire, fournit les hydrates $2\text{CS}^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ (Berthelot); $\text{CS}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ (Ballo); $2\text{CS}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ (Duclaux).

Le sulfure de carbone est transformé par l'acide iodhydrique au rouge naissant en méthane (Berthelot) ⁽⁷⁶⁸⁾; de même un mélange de sulfure de carbone et d'acide sulfhydrique, passant sur du cuivre ou du fer au rouge, donne du méthane et de l'éthylène.

Avec l'acide iodique aqueux en tube scellé, le sulfure de carbone donne les réactions :



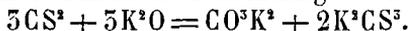
Avec l'anhydride sulfurique, il se fait la réaction (Armstrong) ⁽⁷⁶⁹⁾ :



[Broult et Poggiale, Geuther ⁽⁷⁷⁰⁻⁷⁷¹⁾].

L'acide chlorosulfurique réagit d'une façon analogue (Dewar et Cranston) ⁽⁷⁷²⁾. La vapeur de sulfure de carbone réduit l'acide azotique en donnant de l'acide sulfurique et des vapeurs nitreuses; de même, ce corps réduit les nitrites et dérivés nitrés organiques, en opérant dans les conditions convenables. Le mélange de sulfure de carbone et de bioxyde d'azote brûle avec une flamme riche en rayons photogéniques [Sell, Delachanal et Mermet ⁽⁷⁷³⁻⁷⁷⁴⁾, Tiffereau ⁽⁷⁷⁵⁾]. L'action de l'eau régale sur le sulfure de carbone donne naissance à l'acide trichlorométhylsulfureux chloré $\text{CCl}^3 \cdot \text{SO}^2\text{Cl}$ (Schlagdenhauffen et Bloch) ⁽⁷⁷⁶⁾.

La vapeur de sulfure de carbone, diffusée dans le gaz carbonique, reprend l'état liquide lorsque l'on absorbe ce dernier gaz par la potasse (Berthelot) ⁽⁷⁷⁷⁾. Les alcalis caustiques dissolvent le sulfure de carbone en donnant un liquide brun formé d'un mélange de carbonate et de sulfocarbonate :



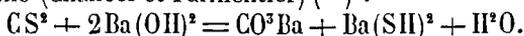
En solution alcoolique la potasse donne du carbonate et du xanthate :



Au rouge, les vapeurs d'ammoniaque et de sulfure de carbone se

⁽⁷⁶⁶⁾ SCHLAGDENHAUFFEN, J. Pharm. (5)-29-401-1856. — ⁽⁷⁶⁷⁾ CAGNIARD DE LA TOUR, An. Ch. Ph. (2)-23-266-1823. — ⁽⁷⁶⁸⁾ BERTHELOT, An. Ch. Ph. (5)-53-14-1858. — ⁽⁷⁶⁹⁾ ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. 18-510-1870; Ber. Chem. Gesell. 2-712-1869. — ⁽⁷⁷⁰⁾ BROULT et POGGIALE, J. Pharm. 24-137. — ⁽⁷⁷¹⁾ GEUTHER, An. Chem. Pharm. Lieb. 109-71. — ⁽⁷⁷²⁾ DEWAR et CRANSTON, Chem. N. 20-174-1869. — ⁽⁷⁷³⁾ SELL et BIDERMAN, Ber. Chem. Gesell. 5-89-1872. — ⁽⁷⁷⁴⁾ DELACHANAL et MERMET, C. R. 79-1078-1894. — ⁽⁷⁷⁵⁾ TIFFEREAU, C. R. 39-692-1854. — ⁽⁷⁷⁶⁾ SCHLAGDENHAUFFEN et BLOCH, Chem. Centr. Bl.-II-794-1893. — ⁽⁷⁷⁷⁾ BERTHELOT, An. Ch. Ph. (4)-26-

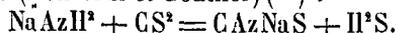
transforment en hydrogène sulfuré et acide sulfocyanhydrique; en solution aqueuse, il se fait du sulfocarbonate et du sulfocyanate d'ammonium; en solution alcoolique, il se forme en plus du sulfocarbonate d'ammonium [Zeise, Laurent, Zouteveen, Hofmann^(778 à 781)]. Le sulfure de carbone, agité avec un lait de chaux, de baryte ou de strontiane, produit des sulfocarbonates basiques; la magnésie donne une combinaison jaune, soluble [Sestini, Walker⁽⁷⁸²⁻⁷⁸³⁾]. En vase clos, avec de l'eau de baryte, il donne (Chancel et Parmentier)⁽⁷⁸⁴⁾ :



Le sulfure de carbone est un des agents sulfurants les plus énergiques qu'on connaisse; en vase clos ou au rouge, il transforme les oxydes métalliques en sulfures qui, parfois, sont cristallisés (Frémy)⁽⁷⁸⁵⁾. Les solutions salines aqueuses à 200-250° et quelques sels anhydres fournissent aussi des sulfures [Schlagdenhauffen⁽⁷⁸⁶⁾, Berzélius, Schöne, Deville^(786 à 789)].

Les chlorates et les hypochlorites sont réduits par le sulfure de carbone en chlorures; les chromates et bichromates donnent un dépôt de soufre et d'oxyde de chrome; avec le permanganate de potassium, il y a oxydation complète (Cloëz et Guignet)⁽⁷⁸⁹⁾. A chaud, le sulfure de carbone, en vapeurs, réagit avec incandescence sur le chromate de potassium, transforme l'antimoniote de potassium en sulfoantimoniote insoluble, le manganate de potassium en sulfures de potassium et de manganèse; il donne, avec l'oxalate de potassium, du sulphydrate de potassium, du soufre et du charbon; avec le pyrophosphate de sodium, du métaphosphate et du sulfure de sodium (Müller)⁽⁷⁹⁰⁾. Avec une solution potassique de cyanure de mercure, le sulfure de carbone donne un précipité blanc explosif qui devient ensuite écarlate en présentant la composition HgS^2CII ; le mercure de ce composé peut être remplacé par du cuivre en donnant un sel aussi explosif (Thompson)⁽⁷⁹¹⁾. Quand on fait passer des amines mélangées de vapeurs de sulfure de carbone dans un tube au rouge, il se fait un dépôt de charbon de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfocyanique. Avec les solutions aqueuses d'amides en vase clos, il se fait, en plus, les acides correspondants; avec les solutions alcooliques, on obtient les éthers.

Avec le zinc-éthyle, le sulfure de carbone donne des composés de la nature des mercaptans [Frankland, Grabowski⁽⁷⁹²⁾]. A une douce température, l'amidure de sodium donne du sulfocyanate d'ammonium et de l'hydrogène sulfuré (Beilstein et Geuther)⁽⁷⁹³⁾ :



470-1872. — (778) ZEISE. J. Chem. Ph. Schweig. 36-1; 41-98-170; 43-160. — (779) LAURENT. Jahresh. 586-1847-1848. — (780) ZOUTEVEEN. Chem. Centr. Bl. 821-1870. — (781) HOFMANN. Jahresh. 534-1858. — (782) SESTINI. B. Soc. Ch. 17-253-1872. — (783) WALKER. Chem. N. 30-28-1874. — (784) CHANCEL et PARMENTIER. C. R. 99-892-1884. — (785) FRÉMY. C. R. 35-27-1852. — (786) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 6-444-1826. — (787) SCHÖNE. Jahresh. 122-1861. — (788) DEVILLE. C. R. 35-261-1852. — (789) CLOËZ et GUIGNET. C. R. 46-1110-1858. — (790) MÜLLER. An. Ph. Chem. Pogg. 127-404. — (791) THOMPSON. Ber. Chem. Gesell. 11-517-1878. — (792) GRABOWSKI.

Le sulfure de carbone s'unit à la triéthylphosphine, en formant le composé $P(C^2H^5)_3 \cdot CS_2$, prismes rouges rubis insolubles (Hofmann)⁽⁷⁹⁴⁾; il se combine aussi en solution étherée à l'amylamine en donnant $C^{11}H^{26}Az^2S^2$, corps cristallisé. De même avec la triméthylamine (Bleunard)⁽⁷⁹⁵⁾. Un mélange de vapeurs de sulfure de carbone et d'alcool, passant sur du cuivre chauffé au rouge, donne de l'oxysulfure de carbone et d'autres produits de décomposition de l'alcool (Carnelly)⁽⁷⁹⁶⁾. Enfin, ajouté en petite quantité à des mélanges d'acides acétique ou formique avec du brome, il provoque la combinaison de ces corps en restant lui-même inaltéré (Hell et Mühlhäuser)⁽⁷⁹⁷⁾.

Propriétés physiologiques. — Le sulfure de carbone, mélangé à l'état de vapeur avec une masse d'air considérable, peut être introduit dans les organes respiratoires sans produire de troubles immédiats; cependant un pareil mélange ne peut pas être respiré impunément pendant longtemps. Lorsque l'air respiré en renferme un vingtième de son volume, le mélange agit rapidement sur l'économie animale et finit par déterminer la mort [Dumas, Cloëz⁽⁷⁹⁸⁻⁷⁹⁹⁾]. C'est, somme toute, un toxique puissant, faisant périr rapidement les animaux inférieurs et produisant chez l'homme des maux de tête, des nausées, des vertiges, un affaiblissement général des sens, des forces musculaires et de l'intelligence.

Caractères et analyse. — On peut reconnaître qualitativement le sulfure de carbone dans les gaz ou dans l'air soit en faisant passer ceux-ci dans une boule de verre chauffée au rouge, sur des bandes de cuivre qui deviennent irisées (Vogel)⁽⁸⁰⁰⁾, soit en le faisant passer dans des hydrates alcalino-terreux avec lesquels il forme des sulfocarbonates (Sestini)⁽⁸⁰¹⁾. Cette même réaction permet d'en retrouver un dix-millième en solution.

Le dosage du sulfure de carbone se fait en le transformant au moyen de la potasse alcoolique en xanthate de potassium qu'on titre à l'aide d'une solution normale au 50° de sulfate de cuivre (Grete)⁽⁸⁰²⁾.

Applications et industrie. — La préparation industrielle du sulfure de carbone est basée sur le même principe que la préparation des laboratoires. Ce corps est employé actuellement : 1° dans la vulcanisation du caoutchouc (Parkes, Péroncel et Gérard); 2° dans le traitement des grès bitumineux (Moussu); 3° pour l'extraction des huiles essentielles et des parfums (Millon); 4° pour retirer des tourteaux d'huile, des os, des chiffons ayant servi au graissage des machines, etc., les corps gras qu'ils renferment encore (Deiss)⁽⁸⁰³⁾; 5° comme insecticide pour la conservation des grains (Doyère, Cloëz)⁽⁸⁰⁴⁻⁸⁰⁵⁾ ou pour la destruction du phyl

An. Chem. Pharm. Lieb. **138**-165-1866. — ⁽⁷⁹³⁾ BEILSTEIN et GEUTHNER. An. Chem. Pharm. Lieb. **108**-88-1858. — ⁽⁷⁹⁴⁾ HOFMANN. B. Soc. Ch. **116**-1859. — ⁽⁷⁹⁵⁾ BLEUNARD. C. R. **87**-1046-1878. — ⁽⁷⁹⁶⁾ CARNELLY. J. Chem. Soc. (2)-**13**-525-1875. — ⁽⁷⁹⁷⁾ HELL et MÜHLHÄUSER. Ber. Chem. Gesell. **10**-2102-1877; **11**-244-1878. — ⁽⁷⁹⁸⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-**7**-5-1876. — ⁽⁷⁹⁹⁾ CLOEZ. C. R. **63**-185-1866. — ⁽⁸⁰⁰⁾ VOGEL. Ber. Chem. Gesell. **2**-741-1869. — ⁽⁸⁰¹⁾ SESTINI. B. Soc. Ch. **17**-255-1872. — ⁽⁸⁰²⁾ GRETE. Ber. Chem. Gesell. **9**-925-1876. — ⁽⁸⁰³⁾ DEISS. C. R. **42**-207-1856. — ⁽⁸⁰⁴⁾ DOYÈRE. Technologiste 575-1857. — ⁽⁸⁰⁵⁾ CLOEZ. C. R. **63**-185

loxera; pour ce dernier usage, on employait le sulfure de carbone, à l'état de sulfocarbonates ou solidifié par un procédé quelconque (Cassius, Mercier)⁽⁸⁰⁶⁻⁸⁰⁷⁾: 6° pour la conservation des aliments [Zøeller, Schiff⁽⁸⁰⁸⁻⁸⁰⁹⁾]; 7° en médecine, comme anesthésique local (Simpson)⁽⁸¹⁰⁾, comme désinfectant ou parasiticide; ou enfin en pulvérisations dans la gorge dans les cas de diphtérie confirmée.

Dichlorosulfure de carbone CSCl^2 (*thiophosgène, chlorure de thiocarbonyle*). — Ce composé est produit par l'action du chlore sec sur le sulfure de carbone : $\text{CS}^2 + \text{Cl}^2 = \text{Cl}^2\text{S} + \text{CSCl}^2$; ou quand on fait passer un mélange de vapeurs de tétrachlorure de carbone et d'hydrogène sulfuré à travers un tube porté au rouge : $\text{CCl}^4 + \text{H}^2\text{S} = 2\text{HCl} + \text{CSCl}^2$ (Kolbe)⁽⁸¹¹⁾; ou en réduisant le chlorosulfure CSCl^4 par la poudre d'argent (Rathke)⁽⁸¹²⁾ ou par l'étain et l'acide chlorhydrique (Klason)⁽⁸¹³⁾.

C'est un liquide mobile, rouge, d'une odeur suffocante, se décomposant à l'air humide en répandant des fumées, bouillant à 75°5, décomposable par l'eau et les alcalis en acides carbonique, sulfhydrique et chlorhydrique, l'ammoniaque donne en plus du sulfocyanate d'ammonium. Il se décompose peu à 200°; mais en présence de chlorure d'ammonium, il se dédouble en sulfure et tétrachlorure de carbone (Bergreen)⁽⁸¹⁴⁾. Il s'unit au chlore qui le transforme en tétrachlorosulfure CSCl^4 ; avec le soufre en vase clos à 150°, il se convertit en sulfochlorure de thiocarbonyle CS^2Cl^2 (Klason)⁽⁸¹⁵⁾; avec le sulfite de potassium, il donne de l'acide sulfométhine-trisulfonique $\text{C}(\text{SO}^3\text{K})^3\text{SH}$. Soumis à l'action des alcools et des alcoolates, le chlorosulfure de carbone donne des éthers chlorosulfocarboniques; avec les bases secondaires, il donne des chlorures sulfocarboniques; il réagit sur le benzène, l'amylène, le zinc-éthyle.

Conservé plusieurs mois à la lumière, le chlorosulfure de carbone se polymérise et fournit un solide cristallisé, incolore, inaltérable à l'air, d'odeur faible, fusible à 112°5, entraînable par la vapeur d'eau, transformable en chlorosulfure liquide à 180° (Rathke, Rathke et Schaefer, Klason, Billeter, Billeter et Strohl)⁽⁸¹⁶⁻⁸¹⁹⁾.

Tétrachlorosulfure de carbone CSCl^4 (*méthylmercaptan perchloré*). — Ce composé est obtenu par l'action d'un courant de chlore dans du sulfure de carbone renfermant une petite quantité d'iode; ou par l'action prolongée d'un mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde de manganèse sur le sulfure de carbone [Rathke⁽⁸²⁰⁾, Klason⁽⁸¹⁵⁾]. C'est un

1866. — (806) CASSIUS. G. R. 85-748-954-1877. — (807) MERCIER. C. R. 84-916-1877. — (808) ZØELLER. Ber. Chem. Gesell. 9-707-1080-1876. — (809) SCHIFF. Ber. Chem. Gesell. 9-828-1876; 11-1529-1878. — (810) SIMPSON. Monit. Scient. 272-1866. — (811) KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. 45-43; 54-147. — (812) RATHKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 167-204. — (813) KLASON. Ber. Chem. Gesell. 20-2376-1887. — (814) BERGREEN. Ber. Chem. Gesell. 21-337-1888. — (815) RATHKE. Z. Chem. 57-1870. — (816) RATHKE et SCHÆFER. An. Chem. Pharm. Lieb. 169-101-1873. — (817) KLASON. Ber. Chem. Gesell. 20-2384-1887. — (818) BILLETTER. Ber. Chem. Gesell. 20-1629-1887. — (819) BILLETTER et STROHL. Ber. Chem. Gesell. 21-102-1888. —

liquide jaune d'or, d'odeur intense et désagréable, attaquant fortement les yeux et les organes respiratoires, de densité : 1,712 (Rathke); 1,722 (Klason); bouillant à 146°, 148° (Rathke); 149° (Klason). Chauffé en vase clos à 200°, il se détruit en donnant du chlorure de soufre; il dissout le chlore sans être attaqué; l'eau à 160° le décompose entièrement en gaz carbonique, acide chlorhydrique et en soufre; la poudre d'argent le décompose en donnant finalement du chlorosulfure [Rathke ⁽⁸²⁰⁾, Klason ⁽⁸¹⁵⁾].

Hexachlorosulfure de carbone C²S⁵Cl⁶. — Ce corps s'obtient dans le résidu de la distillation du corps précédent. Prismes incolores, brillants, fusibles à 57°, solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, d'odeur faible, décomposables par la chaleur (Rathke) ⁽⁸²¹⁾.

Disulfure de trichlorométhyle (CCl³S)². — Cette substance se prépare par l'action ménagée de la poudre d'argent sur le tétrachlorosulfure de carbone. Huile jaune, épaisse, bouillant dans le vide à 155°, décomposable par la chaleur (Klason) ⁽⁸¹⁵⁾.

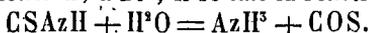
Sulfochlorure de thiocarbonyle CS²Cl². — Ce corps est obtenu en chauffant en vase clos à 150°-150°, avec du soufre, le dichlorosulfure de carbone et en distillant dans le vide. Huile jaune, bouillant dans le vide à 140°, décomposable par le chlore en tétrachlorosulfure et par le soufre à 160° en chlorure de soufre et sulfure de carbone (Klason) ⁽⁸¹⁵⁾.

Bromosulfure de carbone C²Br⁶S³. — Un mélange de sulfure de carbone et de brome abandonné plusieurs jours, puis distillé, laisse un résidu rougeâtre CS²Br⁴ que l'eau ou l'alcool décompose en donnant du bromure de soufre et du bromosulfure de carbone.

Ce composé se présente en prismes ou en tables, peu solubles dans l'alcool et l'éther, plus solubles dans le benzène et le chloroforme, très solubles dans le sulfure de carbone et le brome, fondant à 125°, décomposables par la chaleur et par les alcalis. L'action de la chaleur donne naissance à du brome, à du bromure de soufre, à du tétrabromure de carbone et à un corps bleu pulvérulent, soluble en bleu dans l'acide sulfurique et paraissant répondre à la formule C²Br⁴S⁴.2H²O (Hell et Urech) ⁽⁸²²⁾.

OXSULFURE DE CARBONE COS = 60,06 (C : 49,97; O : 26,64; S : 55,37)
(Sulfure de carbonyle)

Préparation et formation. — Ce composé s'obtient en mélangeant à basse température, de l'acide sulfurique étendu et du sulfocyanure de potassium ou d'ammonium; à 20°, il se fait la réaction régulière :

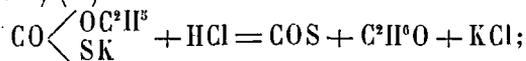


Il se produit, en même temps, des acides carbonique, cyanhydrique et

⁽⁸²⁰⁾ RATHKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 167-195-1873. — ⁽⁸²¹⁾ RATHKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 167-209-1875. — ⁽⁸²²⁾ HELL et URECH. Ber. Chem. Gesell. 15-273-1882; 16-1144-1147-

formique et du sulfure de carbone. On retient les premiers par la potasse ou l'oxyde de mercure humide, le second par du caoutchouc non vulcanisé ou par de la triéthylphosphine, ou par du charbon de bois calciné; enfin, le gaz obtenu est desséché sur le chlorure de calcium ou l'acide sulfurique [Than ⁽⁸²⁵⁾, Klason ⁽⁸²⁴⁾, Ilosvay ⁽⁸²⁵⁾, Bender ⁽⁸²⁶⁾].

L'oxysulfure de carbone prend encore naissance : 1° quand on fait passer dans un tube au rouge un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur de soufre (Than) ⁽⁸²⁵⁾; 2° par l'action de l'anhydride carbonique sur le soufre bouillant [Cossa ⁽⁸²⁷⁾, Chevrier ⁽⁸²⁸⁾, Berthelot ⁽⁸²⁹⁾] : $2\text{CO}^2 + 5\text{S} = 2\text{COS} + \text{SO}^2$; 3° par l'action de l'anhydride sulfurique sur le sulfure de carbone à 100° (Armstrong) ⁽⁸³⁰⁾ : $\text{CS}^2 + 5\text{SO}^2 = \text{COS} + 4\text{SO}^2$; 4° par l'action du sulfure de carbone sur l'urée à 110°, sur l'oxamide à 200°; 5° en chauffant à 500° de l'acide thiacétique (Ladenburg) ⁽⁸³¹⁾; 6° par décomposition de l'éthylthiocarbonate de potassium par l'acide chlorhydrique (Salomon) ⁽⁸³²⁾ :



7° par l'action de l'acide sulfurique sur les isosulfocyanates alcooliques; 8° par l'action de l'acide chlorosulfurique SO^2HCl sur le sulfure de carbone à 100°; 9° par l'action du cuivre au rouge sur un mélange d'alcool et de sulfure de carbone ⁽⁸³³⁾; 10° en chauffant du kaolin dans un courant de vapeur de sulfure de carbone (A. Gautier) ⁽⁸³⁴⁾, ou en calcinant un mélange d'outremer et de charbon (Böttinger) ⁽⁸³⁵⁾; 11° enfin, en faisant agir l'oxychlorure de carbone COCl^2 sur le sulfure de cadmium [Nuricsan ⁽⁸³⁶⁾, Weigert ⁽⁸³⁷⁾].

Propriétés. — L'oxysulfure de carbone est un gaz complètement inodore, quand il est pur (Klason) ⁽⁸²⁴⁾, de densité 2,1046, soluble dans son volume d'eau en donnant une solution insipide (Klason) ⁽⁸²⁴⁾, soluble également dans l'alcool absolu et les carbures liquides (Berthelot) ⁽⁸³³⁾. Le coefficient de dilatation a été mesuré par Ilosvay ⁽⁸²⁵⁾. Il se liquéfie facilement dans l'appareil Cailletet dans les conditions suivantes :

0°	17°	41°,2	69°	85°
12 ^{atm} ,5	21 ^{atm} ,5	45 ^{atm}	65 ^{atm}	80 ^{atm}

Le point critique est situé vers +105°. L'oxysulfure liquide est incolore, mobile, réfringent. Détendu brusquement, il se réduit en petits flocons qui persistent pendant quelques instants. A l'état liquide, il dissout le soufre et se mêle à l'alcool et à l'éther, mais non à l'eau et

1885. — ⁽⁸²⁵⁾ THAN. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. 256-1867. — ⁽⁸²⁴⁾ KLASON. J. prakt. Chem. (2)-36-64-1887. — ⁽⁸²⁵⁾ ILOSVAJ. B. Soc. Ch. (2)-37-294-1882. — ⁽⁸²⁶⁾ BENDER. An. Chem. Pharm. Lieb. 148-157-1868. — ⁽⁸²⁷⁾ COSSA. Ber. Chem. Gesell. 1-117-1868. — ⁽⁸²⁸⁾ CHEVRIER. C. R. 69-158-1869. — ⁽⁸²⁹⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. (2)-40-364-1885. — ⁽⁸³⁰⁾ ARMSTRONG. Ber. Chem. Gesell. 2-712-1869. — ⁽⁸³¹⁾ LADENBURG. Ber. Chem. Gesell. 1-273-1868; 2-53-271-1869. — ⁽⁸³²⁾ SALOMON. J. prakt. Chem. (2)-5-476-1872. — ⁽⁸³³⁾ WERTZ. 2° Suppl. (1)-1004. — ⁽⁸³⁴⁾ A. GAUTIER. C. R. 107-911-1889. — ⁽⁸³⁵⁾ BÖTTINGER. Ber. Chem. Gesell. 22-306-1889. — ⁽⁸³⁶⁾ NURICSAN. Ber. Chem. Gesell. 24-2967-1891. — ⁽⁸³⁷⁾ WEIGERT. Ber. Chem. Gesell. 36-1007-1905. — ⁽⁸³³⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (4)-26-470-1872. — ⁽⁸³³⁾ BERTHELOT. B. Soc.

à la glycérine (Illosvay) ⁽⁸³⁵⁾. Les chaleurs de formation ont été déterminées par Berthelot ⁽⁸³⁹⁾ et Thomsen ⁽⁸⁴⁰⁾.

L'oxysulfure de carbone est faiblement acide au tournesol; il brûle avec une flamme bleue peu éclairante en donnant les anhydrides carbonique et sulfureux. Mélangé avec un volume et demi d'oxygène, il forme un mélange détonant; il est décomposable par l'eau après quelque temps en anhydride carbonique et hydrogène sulfuré. Ce gaz est absorbable lentement par la potasse aqueuse, rapidement par la potasse alcoolique (Klason) ⁽⁸³⁴⁾ en donnant de l'éthylthiocarbonate de potassium; il est décomposable à la longue ou par la chaleur par l'ammoniaque aqueuse en donnant, comme produit principal, de l'urée (Schmidt) ⁽⁸⁴¹⁾ (Berthelot) ⁽⁸⁴²⁾.

Le chlore, l'acide azotique fumant n'ont pas d'action. Le mercure, à l'ébullition, se transforme partiellement en sulfure; le sodium détermine une explosion au rouge faible; le cuivre, l'argent, le fer divisé décomposent à chaud l'oxysulfure de carbone; ce composé précipite l'acétate basique de plomb. Les solutions de chlorure cuivreux absorbent l'oxysulfure de carbone (Berthelot).

Ce composé se rencontrerait dans certaines eaux sulfureuses, dans les gaz des volcans et dans les gaz provenant des substances organiques en décomposition [A. W. Hofmann ⁽⁸⁴³⁾, Kolbe ⁽⁸⁴⁴⁾, Salomon ⁽⁸³²⁾].

Sulfocarbonates. — Les composés sulfocarboniques peuvent être tous considérés comme des carbonates dont l'oxygène a été remplacé, en tout ou en partie, par le soufre; la théorie permet de prévoir cinq acides sulfocarboniques qui sont désignés, d'après la nomenclature d'Henninger ⁽⁸⁴⁵⁾, par les noms suivants :

Acide carbonique.	C O	$\begin{matrix} \angle \\ \text{O H} \\ \text{O H} \end{matrix}$
I. Acide monosulfocarbonique.	C S	$\begin{matrix} \angle \\ \text{O H} \\ \text{O H} \end{matrix}$
II. Acide thiocarbonique.	C O	$\begin{matrix} \angle \\ \text{S H} \\ \text{O H} \end{matrix}$
III. Acide sulfothiocarbonique (xanthique)	C S	$\begin{matrix} \angle \\ \text{S H} \\ \text{O H} \end{matrix}$
IV. Acide dithiocarbonique.	C O	$\begin{matrix} \angle \\ \text{S H} \\ \text{S H} \end{matrix}$
V. Acide sulfodithiocarbonique (sulfocarbonique)	C S	$\begin{matrix} \angle \\ \text{S H} \\ \text{S H} \end{matrix}$

Les sels du dernier acide nous occuperont seuls ici. Les sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau, les autres sont insolubles, mais se dissolvent assez bien dans une solution des premiers. Les sulfocarbonates alcalins sont jaunes; chauffés, ils fondent avant de se décomposer. Les dissolutions concentrées de sulfocarbonates sont assez stables; étendues, elles se décomposent peu à peu en donnant du carbon-

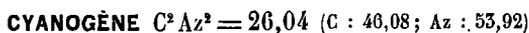
Ch. (2)-31-227-1879; An. Ch. Ph. (5)-17-129-1879. — ⁽⁸⁴⁰⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 16-2616-1883. — ⁽⁸⁴¹⁾ SCHMIDT. Ber. Chem. Gesell. 10-191-1877. — ⁽⁸⁴²⁾ BERTHELOT. D. Soc. Ch. 9-6-1868. — ⁽⁸⁴³⁾ A. W. HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 2-75-1869. — ⁽⁸⁴⁴⁾ KOLBE. J. prakt. Chem. (2)-4-581-1871. — ⁽⁸⁴⁵⁾ HENNINGER. Dictionnaire Würtz III-82. — ⁽⁸⁴⁶⁾ ZEISE. J. Chem.

nate et de l'hydrogène sulfuré. L'acide chlorhydrique précipite des solutions de sulfocarbonates l'acide sulfocarbonique, sous forme d'une huile jaune (Zeise) ⁽⁸⁴⁶⁾. Les sulfocarbonates, surtout les sulfocarbonates alcalins, sont fabriqués maintenant industriellement et sont employés par l'agriculture pour combattre les maladies cryptogamiques des végétaux, notamment le phylloxera de la vigne; aussi est-il devenu important d'en apprécier le titre en sulfure de carbone qui est la matière active de ces corps. Pour cela, on amène le sulfocarbonate à l'état de sel de plomb ou de zinc, on décompose ces sels par l'acide acétique (Delachanal et Mermet) ⁽⁸⁴⁷⁾, ou par l'acide arsénieux (David et Rommier) ⁽⁸⁴⁸⁾, ou par la chaleur (Finot et Bertrand) ⁽⁸⁴⁹⁾, et le sulfure de carbone produit est recueilli dans un tube taré d'huile d'olives ou de potasse alcoolique (Delachanal et Mermet) ⁽⁸⁴⁷⁾, ou est mesuré dans une éprouvette graduée (David et Rommier) ⁽⁸⁴⁸⁾, ou est apprécié par perte de poids (Finot et Bertrand) ⁽⁸⁴⁹⁾, ou enfin est transformé par la potasse alcoolique en xanthate qu'on dose par la liqueur d'iode (Delachanal et Mermet) ⁽⁸⁴⁷⁾.

Sulfocarbonate de bismuth. — Ce corps s'obtient par précipitation d'un sel de bismuth par le sulfocarbonate de calcium et se présente sous forme d'un précipité brun foncé, soluble en rouge dans les solutions de sulfocarbonate de calcium (Berzélius) ⁽⁸⁵⁰⁾.

Sélénure de carbone CSe². — Ce corps est encore mal connu. Rathke ⁽⁸⁵¹⁾ l'aurait obtenu par l'action sur le tétrachlorure de carbone de l'hydrogène sélénié ou du sélénure de phosphore. On l'obtient en solution d'odeur désagréable; par les alcalis en solution alcoolique, il donne le selenxanthogénate acide de potassium.

Tellure de carbone. — Ce composé a été préparé par Shimose ⁽⁸⁵²⁾.



Le carbone n'est pas capable de s'unir directement à l'azote à aucune température; mais il s'y combine cependant au rouge vif sous l'influence des alcalis ou de leurs carbonates. Ainsi prend naissance une famille de composés très remarquables auxquels on a donné le nom de *cyanures*, parce qu'on y suppose le carbone et l'azote associés sous la même forme que dans le bleu de Prusse et dans d'autres combinaisons qui ont eu le bleu de Prusse pour origine et matière première.

Le groupement CAz, ou mieux C²Az² à l'état de liberté, fut isolé pour la première fois en 1815 par Gay-Lussac ⁽⁸⁵³⁾. On le rencontre en petite quantité (1,54 pour 100) parmi les gaz qui se dégagent dans le traitement des minerais de fer par la houille au moyen des hauts fournaux (Bunsen et

Ph. Schweig. 41-98-170. — ⁽⁸⁴⁷⁾ DELACHANAL et MERMET, C. R. 81-92-1875; An. Ch. Ph. (5)-9-572-1876; 12-82-1877. — ⁽⁸⁴⁸⁾ DAVID et ROMMIER, C. R. 81-156-1875. — ⁽⁸⁴⁹⁾ FINOT et BERTRAND, An. Ch. Ph. (5)-9-142-1876. — ⁽⁸⁵⁰⁾ BERZÉLIUS, An. Ph. Chem. Pogg. 6-444. — ⁽⁸⁵¹⁾ RATHKE, An. Chem. Pharm. Lieb. 152-181-1869. — ⁽⁸⁵²⁾ SHIMOSÉ, Chem. N. 49-157-1884.

Playfair) ⁽⁸⁵⁴⁾, et dans la combustion d'un mélange de gaz d'éclairage et d'ammoniaque dans une lampe Bunsen (Levoir) ⁽⁸⁵⁵⁾.

Préparation. — On peut préparer le cyanogène par différents procédés qui reviennent en principe à la décomposition d'un cyanure de métal à poids moléculaire élevé. Dans ce but, on décompose, par la chaleur, les cyanures de mercure, d'argent ou d'or [Gay-Lussac ⁽⁸⁵⁵⁾, Faraday ⁽⁸⁵⁶⁾]. Ces cyanures doivent être parfaitement secs. Il se produit, en même temps, du paracyanogène. Le rendement en gaz cyanogène est d'autant plus élevé que l'on chauffe plus rapidement jusqu'au rouge sombre.

Formation. — 1° En distillant un mélange intime de ferrocyanure de potassium desséché et de bichlorure de mercure (Kemp) ⁽⁸⁵⁷⁾, ou mieux de cyanure de potassium et de bichlorure de mercure (Berzélius); 2° par décomposition par la chaleur du cyanure cuivrique qui se transforme en cyanure cuivreux; on y parvient en chauffant, à 170°, un mélange de cyanure de zinc et de chlorure cuivrique (Varet) ⁽⁸⁵⁸⁾, ou en traitant au bain-marie le sulfate de cuivre par le cyanure de potassium. Le résidu de cyanure cuivreux laisse ensuite dégager son cyanogène quand on le chauffe avec une solution concentrée de perchlorure de fer ou avec un mélange d'acide acétique et de bioxyde de manganèse (Jacquemin) ⁽⁸⁵⁹⁾; 3° Le cyanogène prend encore naissance par distillation sèche d'oxamide ou d'oxalate d'ammonium; ou en chauffant ce dernier corps avec de la glycérine à 200°; il se produit, en même temps, du cyanure, du carbonate et du formiate d'ammonium [Storch ⁽⁸⁶⁰⁾, de Forcrand ⁽⁸⁶¹⁾]; 4° Le cyanogène se forme encore par l'action de l'ammoniac sur le charbon en présence d'oxyde de carbone dans les gazogènes industriels (Bergman).

Propriétés physiques. — *Cyanogène solide et liquide.* — Le cyanogène, sous une pression de 3,6 à 3,7 atmosphères, ou par un froid de — 25° à — 50°, se condense en un liquide incolore, et, à une température plus basse, il se prend en une masse radiée, solide, cristalline, semblable à la glace et qui fond à — 54°,4 [Faraday ⁽⁸⁶²⁾, Hofmann ⁽⁸⁶³⁾, Drion et Loir ⁽⁸⁶⁴⁾]. Un mélange de cyanogène liquide et solide à — 54°,4 possède une tension de vapeur inférieure à la pression atmosphérique. En évaporant à l'air du cyanogène liquide, les dernières portions ne se congèlent pas. Le cyanogène liquide a une densité de 0,866 à 17°,2 (Bleekrode) ⁽⁸⁶⁵⁾; son pouvoir réfringent est de 1,516; il est mauvais conducteur de l'électricité (Davy et Faraday) ⁽⁸⁶⁶⁾; il bout à — 20°,4 sous la pression de 760^{mm},8. Sa tension de vapeur, à diverses températures, est de :

75 centimètres à	— 20°,7
180 —	0°
307 —	+ 15°

— ⁽⁸⁵⁵⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. 77-128-1811; 95-156-1815. — ⁽⁸⁵⁴⁾ BUNSEN et PLAYFAIR. J. prakt. Chem. 42-145-1847. — ⁽⁸⁵⁶⁾ LEVOIR. J. prakt. Chem. 76-445. — ⁽⁸⁵⁶⁾ FARADAY. Phil. Trans. 160-1823. — ⁽⁸⁵⁷⁾ KEMP. An. Chem. Pharm. Lieb. 48-450-1843. — ⁽⁸⁵⁸⁾ VARET. C. R. 106-1080-1888. — ⁽⁸⁵⁹⁾ JACQUEMIN. B. Soc. Ch. (2)-43-556-1885; An. Ch. Ph. (6)-6-140-1885. — ⁽⁸⁶⁰⁾ STORCH. Ber. Chem. Gesell. 19-2456-1886. — ⁽⁸⁶¹⁾ DE FORCRAND. C. R. 103-596-1886.

[Bunsen ⁽⁸⁶⁷⁾, Faraday ⁽⁸⁶⁵⁾]. La chaleur d'évaporation du cyanogène liquide est de 105^{cal},7 [Chappuis et Rivière ⁽⁸⁶⁹⁾, Chappuis ⁽⁸⁷⁰⁾].

Le cyanogène liquide dissout le camphre, l'hydrate de chloral, le phosphore, l'acide picrique, le sulfure et les chlorures de carbone, ainsi que l'iode, avec une coloration rouge. Le soufre, le sélénium, le tellure, le magnésium, les oxydes, les résines y sont insolubles. L'acide iodique, l'iodate de potassium et l'acide sélénieux, le colorent en rose malgré leur faible solubilité (Gore) ⁽⁸⁷¹⁾. Les points critiques sont, pour la température, 124^o, et pour la pression 61^{atm},7 (Dewar) ⁽⁸⁷²⁾.

Cyanogène gazeux. — Gaz incolore, d'odeur piquante, rappelant celle des amandes amères. Sa densité varie peu avec la température; les déterminations, faites entre 100 et 800^o, varient de 1,76 à 1,82 par rapport à l'air [Gay-Lussac ⁽⁸⁵³⁾, Goldschmidt et Meyer ⁽⁸⁷³⁾]. Indice de réfraction moyen : 1,000829 [voir Faraday ⁽⁸⁵⁶⁾, Croullebois ⁽⁸⁷⁴⁾, Bleekrode ⁽⁸⁶³⁾, Chappuis et Rivière ⁽⁸⁷⁵⁾]. Lilegg, Wüllner, Liveing et Dewar, Thollon, Ciamician, Vogel ⁽⁸⁷⁶⁻⁸⁸¹⁾ ont étudié le spectre du cyanogène. E. Meyer ⁽⁸⁸²⁾, Meyer et Springmühl ⁽⁸⁸³⁾ ont étudié le coefficient de frottement. Le cyanogène est un mauvais conducteur de l'électricité [Bleekrode, Kemp ⁽⁸⁸⁴⁻⁸⁸⁵⁾]. L'eau absorbe 4 fois et demie son volume de cyanogène et l'alcool, 25 fois [Faraday ⁽⁸⁵⁶⁾, Gay-Lussac ⁽⁸⁵³⁾]. Ce même gaz est absorbé par le charbon de bois [Hunter, Melsens ⁽⁸⁸⁶⁻⁸⁸⁷⁾]. Chaleur moléculaire de dissolution : + 5400^{cal} pour CAz. (Hammerl) ⁽⁸⁸⁸⁾. Le cyanogène est formé avec une absorption de chaleur — 38 500^{cal} en partant du carbone à l'état de diamant [Berthelot] ⁽⁸⁸⁹⁾, Thomsen, Berthelot et Petit ⁽⁸⁹⁰⁻⁸⁹¹⁾].

Propriétés chimiques. — La dissolution aqueuse du cyanogène brunit à la lumière en déposant des flocons noirs d'acide azulnique (Pelouze et Richardson) ⁽⁸⁹²⁾ et en mettant en liberté des acides carbonique et cyanhydrique, de l'ammoniaque, de l'urée et de l'oxalate d'ammoniaque (Wöhler) ⁽⁸⁹³⁾. Les solutions alcooliques ou étherées se décomposent de

— ⁽⁸⁶³⁾ FARADAY. An. Chem. Pharm. Lieb. 56-158-1845. — ⁽⁸⁶⁵⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 3-658-1870; Jahreshb. 195-1870. — ⁽⁸⁶⁶⁾ DRION et LOIR. Jahreshb. 41-1860. — ⁽⁸⁶⁸⁾ BLEEKRODE. Proc. Roy. Soc. 37-359-1884. — ⁽⁸⁶⁹⁾ DAVY et FARADAY. Phil. Trans. 106-1823. — ⁽⁸⁶⁷⁾ BUNSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 46-101-1859. — ⁽⁸⁶⁸⁾ FARADAY. Bibliothèque universelle de Genève (nouvelle série) 59-162. — ⁽⁸⁶⁹⁾ CHAPPUIS et RIVIÈRE. C. R. 104-1504-1887. — ⁽⁸⁷⁰⁾ CHAPPUIS. C. R. 104-897-1887. — ⁽⁸⁷¹⁾ GORE. Chem. N. 24-503-1871; Ber. Chem. Gesell. 4-289-1871. — ⁽⁸⁷²⁾ DEWAR. Chem. N. 51-27-1885. — ⁽⁸⁷³⁾ GOLDSCHMIDT et MEYER. Ber. Chem. Gesell. 15-1161-1882. — ⁽⁸⁷⁴⁾ CROULLEBOIS. C. R. 67-692-1868; An. Ch. Ph. (4)-20-136-1870. — ⁽⁸⁷⁵⁾ CHAPPUIS et RIVIÈRE. C. R. 102-1461-1886. — ⁽⁸⁷⁶⁾ LILEGG. J. prakt. Chem. 103-507; Jahreshb. 128-1868. — ⁽⁸⁷⁷⁾ WÜLLNER. An. Ph. Chem. Pogg. 144-481-1871; Jahreshb. 162-165-1871. — ⁽⁸⁷⁸⁾ LIVEING et DEWAR. Jahreshb. 207-1880; 185-1882. — ⁽⁸⁷⁹⁾ THOLLON. Jahreshb. 189-1882. — ⁽⁸⁸⁰⁾ CIAMICIAN. Monatsch. Chem. 1-635-1880. — ⁽⁸⁸¹⁾ VOGEL. Chem. Centr. Bl. 993-1888. — ⁽⁸⁸²⁾ E. MEYER. An. Ph. Chem. Pogg. 143-14-1871; Jahreshb. 46-1871. — ⁽⁸⁸³⁾ MEYER et SPRINGMÜHL. An. Ph. Chem. Pogg. 148-526-1873; Jahreshb. 17-1873. — ⁽⁸⁸⁴⁾ BLEEKRODE. Ph. Mag. 5-575-459-1873; Jahreshb. 148-1878. — ⁽⁸⁸⁵⁾ KEMP. An. Ph. Chem. Lieb. 5-4-1833. — ⁽⁸⁸⁶⁾ HUNTER. Jahreshb. 90-1865; 56-1871; 46-1872. — ⁽⁸⁸⁷⁾ MELSENS. Jahreshb. 23-1873. — ⁽⁸⁸⁸⁾ HAMMERL. C. R. 90-315-1880. — ⁽⁸⁸⁹⁾ BERTHELOT. C. R. 78-1092-1874; 88-877-1879; 90-779-1240-1880; B. Soc. Ch. 32-385-1873; An. Ch. Ph. (5)-20-255-1880. — ⁽⁸⁹⁰⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 13-1592-1880. — ⁽⁸⁹¹⁾ BERTHELOT et PETIT. C. R. 108-1217-1889. — ⁽⁸⁹²⁾ PELOUZE et RICHARDSON. An. Chem. Pharm. Lieb. 26-63-1858. — ⁽⁸⁹³⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 15-

même: la présence d'un acide empêche cette transformation (Lemoine⁽⁸⁰⁴⁾).

Le cyanogène pur et sec, dirigé dans un tube de porcelaine, chauffé au rouge, ne subit qu'une décomposition lente et faible. La décomposition explosive instantanée peut être obtenue en provoquant, en un point de la masse gazeuse, une brusque élévation de température par le choc brusque produit par l'explosion d'une très petite cartouche de fulminate (Berthelot)⁽⁸⁰⁵⁾. Le cyanogène se dédouble en charbon et azote sous l'influence d'étincelles électriques (Andrews et Tait)⁽⁸⁰⁶⁾; l'arc électrique produit la même décomposition avec explosion, à condition que le cyanogène soit bien sec [Davy, Buff et Hofmann, Franchimont, Luckow⁽⁸⁰⁷⁻¹⁰⁰⁾, Berthelot⁽⁸⁰⁸⁾]. Le cyanogène fixe l'hydrogène naissant en se convertissant en éthylènediamine $[\text{CH}^2\text{AzII}]^2$ (Fairley)⁽⁹⁰¹⁾. Un mélange, à volumes égaux, de cyanogène et d'hydrogène, passant dans un tube porté à 500-550°, fournit de l'acide cyanhydrique. Cette transformation se produit aussi sous l'action de l'étincelle ou de l'arc électrique, mais elle est alors limitée par une réaction inverse, l'acide cyanhydrique fournissant dans ces conditions de l'azote et de l'acétylène (Berthelot).

Le cyanogène est décomposé, à la température ordinaire, par le fluor avec production d'une flamme blanche. Si le fluor est maintenu à une température de -25° , il peut ne pas se produire de décomposition instantanée; les deux gaz se mélangent simplement. Mais, à l'approche d'une flamme, ce mélange gazeux détone sans dépôt de charbon (Moissan).

Le chlore sec et le cyanogène ne réagissent pas, même au soleil: mais, à l'état humide, il se forme un produit huileux mêlé d'une matière solide, d'odeur aromatique, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther (Serullas)⁽⁹⁰²⁾.

Le cyanogène brûle avec une flamme pourpre en donnant de l'anhydride carbonique et de l'azote. Le mélange d'oxygène et de cyanogène réagit sous l'influence d'une étincelle électrique suffisamment forte ou de l'éponge de platine (Wœhler)⁽⁸⁰³⁾. Si l'oxygène fait défaut, il se produit aussi de l'oxyde de carbone (Bunsen)⁽⁹⁰³⁾.

La vitesse de propagation de l'onde explosive du mélange oxygène-cyanogène a été déterminée dans un tube d'acier; l'humidité joue là un rôle retardateur (Dixon)⁽⁹⁰⁴⁾. Berthelot et Vieille⁽⁹⁰⁵⁾ ont fait détoner le cyanogène avec différents gaz oxygénés, ils ont mesuré les pressions produites et ont calculé les températures et chaleurs spécifiques correspondant à ces pressions [Bone et Cain, Strange et Graham, Smithells et

627-1829. — (804) LEMOINE. *Jahresb.* 155-1881. — (805) BERTHELOT. *B. Soc. Ch.* (2)-39-149-1883; *An. Ch. Ph.* (5)-30-541-1885. — (806) ANDREWS et TAIT. *J. Chem. Soc.* 14-159-1876; *An. Ch. Ph.* (5)-62-110-1861. — (807) DAVY. *An. Ph. Gill.* 54-385. — (808) BUFF et HOFMANN. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 113-129; *Jahresb.* 26-1860. — (809) FRANCHIMONT. *Jahresb.* 215-1882. — (900) LUCKOW. *Z. anal. Chem.* 19-1-1880; *Jahresb.* 1140-1880. — (901) FAIRLEY. *J. Chem. Soc.* 17-562-1864. — (902) SÉRULLAS. *An. Ch. Ph.* 35-299-1827. — (903) BUNSEN. *An. Ch. Ph.* (5)-38-557-1855. — (904) DIXON. *J. Chem. Soc.* 49-584-1886. — (905) BERTHELOT et VIEILLE. *C. R.* 98-545-1884. — (906) BONE et CAIN. *Chem. N.* 70-264-1894. — (907) STRANGE

Dent⁽⁹⁰⁶⁻⁹⁰⁸⁾. Le phosphore, le soufre et l'iode peuvent être vaporisés dans le cyanogène (Gay-Lussac). Un courant de cyanogène, passant sur du silicium, chauffé au rouge blanc, provoque la formation d'un azotocarbure de silicium SiC^2Az avec dégagement d'azote (Schützenberger)⁽⁹⁰⁹⁾.

Le potassium, chauffé dans un courant de cyanogène, brûle et se convertit en cyanure. Le cyanogène s'unit directement, comme avec l'hydrogène, au zinc, au cadmium et au fer au-dessous de 300°; l'union directe avec le plomb et le cuivre n'a lieu qu'à 500°, sans mise en liberté d'azote (Berthelot). Le cyanogène ne paraît pas s'unir directement à l'argent, ni au mercure. Avec le platine au rouge blanc, il se forme un carbure de platine PtC^2 (Schützenberger)⁽⁹⁰⁹⁾.

Le cyanogène, passant dans de l'acide chlorhydrique, donne naissance à l'oxamide et à l'oxalate d'ammoniac. En présence d'alcool, il se fait du chlorure d'ammonium, de l'oxalate et du chlorure d'éthyle [Volhard, Pinner et Klein⁽⁹¹⁰⁻⁹¹¹⁾]. L'acide iodhydrique agit de même, mais il se sépare de l'iode et il se forme de l'acide cyanhydrique et de l'iodure d'ammonium (Schmitz et Glutz)⁽⁹¹²⁾. Un excès d'acide iodhydrique agit comme réducteur en fournissant de l'ammoniac et de l'hydrure d'éthyle C^2H^6 ; le gaz iodhydrique sec décompose, au rouge sombre, le cyanogène en ses éléments (Berthelot)⁽⁹¹³⁾; enfin, l'acide bouillant de densité 1,96 donne naissance à du glycocole (Emmerling)⁽⁹¹⁴⁾. Le cyanogène forme, avec l'acide sulfhydrique, des composés cristallisables. L'anhydride hypochloreux décompose lentement le cyanogène en gaz carbonique, chlore, azote et chlorure de cyanogène gazeux; l'acide hypochloreux provoque plus activement une réaction analogue. Le liquide renferme des acides chlorhydrique et cyanique et une couche de chlorure de cyanogène et de chlorure d'azote.

La potasse aqueuse absorbe le cyanogène en produisant de l'azulmate, du cyanure, du cyanate et de l'oxalate de potassium. Avec le carbonate de potassium au rouge, il se fait un mélange de cyanure et de cyanate. L'ammoniac aqueuse donne les mêmes produits que l'eau pure. L'oxyde de mercure absorbe lentement le cyanogène. Le cyanogène réduit le sulfate manganique en solution à l'état de sulfate manganoux avec dégagement d'azote et de gaz carbonique; les solutions de protochlorure de cuivre absorbent aussi le cyanogène en formant un dépôt jaune oxydable à l'air.

La solution aqueuse d'aldéhyde se transforme, par le cyanogène, en oxamide, peut-être avec formation d'allantoïne (Liebig)⁽⁹¹⁵⁾. Berthelot⁽⁹¹⁶⁾ a obtenu, dans des conditions presque semblables, un composé d'aldéhyde et d'oxamide $\text{C}^2\text{H}^{10}\text{Az}^4\text{O}^4$. L'acide acétique, à 3 pour 100 d'eau, absorbe

et GRAHAM. Chem. N. 73-138-1896. —⁽⁹⁰⁸⁾ SMITHELLS et DENT. Chem. N. 69-248-1896. —⁽⁹⁰⁹⁾ SCHÜTZENBERGER. B. Soc. Ch. (2)-35-555-1880. —⁽⁹¹⁰⁾ VOLHARD. An. Chem. Pharm. Lieb. 158-118-1871. —⁽⁹¹¹⁾ PINNER et KLEIN. Ber. Chem. Gesell. 11-1475-1878. —⁽⁹¹²⁾ SCHMITZ et GLUTZ. Ber. Chem. Gesell. 66-1868. —⁽⁹¹³⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 9-178-1869. —⁽⁹¹⁴⁾ EMMERLING. Ber. Chem. Gesell. 6-1551-1873. —⁽⁹¹⁵⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-1-246-1840. —⁽⁹¹⁶⁾ BERTHELOT. C. R. 56-1170-1863. —⁽⁹¹⁷⁾ BERTHOFF. B. Soc. Ch. 23-452-

80 vol. de cyanogène et, par la chaleur, finit par former de l'oxamide et une combinaison d'acides cyanhydrique et isocyanique (Beketoff) ⁽⁹¹⁷⁾.

Le cyanogène se fixe directement sur divers alcalis organiques : aniline, toluidine, triphénylguanidine, dicrésylguanidine (Landgrebe) ⁽⁹¹⁸⁾, codéine, phénylhydrazine (Senf) ⁽⁹¹⁹⁾, etc. ; sur divers acides amidés (Griess) ⁽⁹²⁰⁾ ; enfin, sur l'albumine en solution acétique en donnant des précipités amorphes, solubles dans les alcalis (Lœw) ⁽⁹²¹⁾.

Propriétés physiologiques. — Le cyanogène constitue un poison violent, dont l'action se rapproche de celle de l'acide cyanhydrique, quoique moins intense, et qui occasionne des vertiges, des crampes convulsives et enfin du coma. Un animal, soumis à l'action du cyanogène, puis retiré avant qu'il ne succombe, reste paralysé. La mort semble due à l'action du cyanogène sur les centres respiratoires. Les oiseaux sont particulièrement sensibles à l'action de ce corps

Composition et analyse. — Les caractères qualitatifs du cyanogène consistent dans son odeur piquante, dans son irritabilité pour les yeux et les muqueuses nasales, dans sa décomposition par l'étincelle électrique en charbon et azote, dans la flamme rouge qu'il donne à la combustion, dans sa solubilité dans l'eau, l'éther, l'alcool.

Pour le dosage, la combustion eudiométrique ne fournit pas de résultats très précis, par suite de la formation de composés oxygénés de l'azote ; cependant, Gay-Lussac a employé cette méthode pour établir la composition du cyanogène et il l'a vérifiée par la combustion du cyanure de mercure par l'oxyde de cuivre. Cette analyse a été réalisée en 1815. On recherche le cyanogène à l'état de gaz en l'absorbant au moyen d'un fragment de potasse (Berthelot) ⁽⁹²³⁾.

Dans ses composés, le cyanogène peut se doser de différentes manières. Quand on peut les amener à l'état de cyanures alcalins, on le précipite sous forme de cyanure d'argent ; pour d'autres composés cyanogénés, on peut les faire digérer à 100° avec une solution de nitrate d'argent ammoniacal et précipiter le cyanure d'argent par l'acide azotique (Weith) ⁽⁹²⁴⁾ ; parfois, on dose l'azote dans le composé, si le cyanogène est le seul corps azoté, ou on évalue le cyanogène par perte de poids. Voir aussi Rose et Finkener ⁽⁹²⁵⁾.

En présence des halogènes, chlore, brome et iode, on peut amener le tout à l'état de sels d'argent dans lesquels on dose l'azote, ou dans lesquels on insolubilise par le zinc et l'acide sulfurique l'argent et le cyanure d'argent, les autres halogènes étant dosés dans le liquide ; la différence de poids des sels d'argent, avant et après cette insolubilisation, permet d'apprécier le cyanogène (Neubauer et Kerner) ⁽⁹²⁶⁾ ; enfin on peut décomposer complètement le cyanure d'argent dans le mélange par

1875. — ⁽⁹¹⁸⁾ LANDGREBE. Ber. Chem. Gesell. **10**-1587-1877. — ⁽⁹¹⁹⁾ SENF. J. prakt. Chem. (2)-**35**-513-1887. — ⁽⁹²⁰⁾ GRIESS. Ber. Chem. Gesell. **11**-1985-2180-1878. — ⁽⁹²¹⁾ LÆW. J. prakt. Chem. (2)-**16**-60-1877. — ⁽⁹²³⁾ OGIER. Analyse des Gaz. Encyclop. Ch. Frémy. — ⁽⁹²⁴⁾ WEITH. Z. analyt. Chem. **9**-579-1870. — ⁽⁹²⁵⁾ ROSE et FINKENER. Z. anal. Chem. **1**-288-1862. — ⁽⁹²⁶⁾ NEUBAUER et KERNER. An. Chem. Pharm. Lieb. **101**-344-1857. — ⁽⁹²⁷⁾ KRAUT.

l'acide azotique en tube scellé, une simple différence indiquant le cyanogène [Kraut⁽⁹²⁷⁾, Frésenius⁽⁹²⁸⁾].

REMARQUE. — Quoique le cyanogène fonctionne, dans la plupart des cas, comme un corps simple, le cyanogène libre CAzCAz ne saurait être comparé au chlore ClCl. L'affinité des deux atomes de chlore, l'un pour l'autre, est faible et la plupart des réactifs les séparent l'un de l'autre, tandis que, dans le cyanogène, les deux atomes de carbone restent unis puisqu'un grand nombre de réactifs le transforment en dérivés de l'acide oxalique.

PARACYANOGENE (CAz)^a

PRÉPARATION ET FORMATION. — Ce polymère du cyanogène a été découvert et analysé par Gay-Lussac dans le résidu de la préparation du cyanogène par le cyanure de mercure. Johnston⁽⁹²⁹⁾ en a repris l'étude en 1829 et a montré qu'il n'est ni fusible ni volatil et qu'il se dissout dans les acides concentrés d'où l'eau peut le précipiter. Les recherches de Brown, de Thaulow, de Liebig, de Rammelsberg, de Delbruck et de Spencer, n'ont pas établi sa nature. Elle a été déterminée par Troost et Hautefeuille qui ont préparé le paracyanogène pur en chauffant, pendant 24 heures, à 440° du cyanure de mercure sec dans un tube scellé. On se débarrasse ensuite du mercure en chauffant le tube à 440° dans un courant de cyanogène. On l'obtient aussi par l'action de la chaleur sur le cyanure d'argent (Thaulow)⁽⁹³⁰⁾, sur l'acide azulmique (Johnston)⁽⁹²⁹⁾, sur le cyanogène (Troost et Hautefeuille)⁽⁹³¹⁾, sur l'iodure de cyanogène (Klason)⁽⁹³²⁾; il s'en forme par l'action du courant électrique sur le cyanogène (Berthelot)⁽⁹³³⁾; par décomposition de la solution alcoolique de cyanogène (Johnston)⁽⁹²⁹⁾; enfin, Spencer⁽⁹³⁴⁾ prétend avoir obtenu un dépôt de paracyanogène en faisant arriver un courant de chlore dans une solution aqueuse de cyanure de potassium.

En vase clos, la transformation du paracyanogène en cyanogène est limitée par la tension du gaz formé qui varie de 54^{mm} pour 502° à 1510^{mm} pour 640°. C'est ce que Troost et Hautefeuille ont appelé la tension de transformation.

PROPRIÉTÉS. — Masse d'un brun noirâtre, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'ammoniaque (Johnston)⁽⁹²⁹⁾, brûlant difficilement et se transformant intégralement en cyanogène quand on le calcine dans un gaz inerte, comme le gaz carbonique ou l'azote (Troost et Hautefeuille)⁽⁹³¹⁾.

Le paracyanogène se dissout en jaune brunâtre dans l'acide sulfurique concentré; il se dissout aussi dans la potasse (Johnston)⁽⁹²⁹⁾, en donnant probablement, à chaud, des isocyanates alcalins (Bannow)⁽⁹³⁸⁾. Le paracyanogène détone avec le chlorate de potassium (Johnston)⁽⁹²⁹⁾; mais n'est

Z. anal. Chem. 2-243-1865. — (928) FRÉSENIUS. Analyse chimique quantitative. — (929) JOHNSTON. An. Chem. Pharm. Lieb. 22-280-1857. — (930) THAULOW. J. prakt. Chem. 31-226-1844. — (931) TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 66-735-795-1868. — (932) KLASON. J. prakt. Chem. (2)-34-159-1886. — (933) BERTHELOT. C. R.-82-1560-1876; B. Soc. Ch. (2)-26-101. — (934) SPEN-

pas attaqué par l'acide nitrique (Delbrück)⁽⁹³⁷⁾. Chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, il se décompose en acide cyanhydrique, ammoniac et carbone (Delbrück)⁽⁹³⁷⁾; avec le chlore, à chaud, il donne du chlorure de cyanogène solide. Sa constitution a été étudiée par Jacobsen et Emmerling⁽⁹³⁹⁾ et par Klason⁽⁹³³⁾.

ACIDE CYANHYDRIQUE CAz II = 27,05 (C: 44,56; Az: 51,90; H: 5,74)

État naturel. — Cet acide existe, chez un certain nombre de plantes toxiques, soit à l'état libre ou à l'état de sels peu stables, soit à l'état de glucosides, dédoublables par hydrolyse chimique ou biologique, sous l'influence de certains ferments solubles existant aussi chez les mêmes végétaux. On rencontre l'acide cyanhydrique dans les feuilles du laurier-cerise, du saule, dans les feuilles et fleurs de pêcher, dans les amandes amères des divers fruits à noyau, dans la racine de *Jatropha Manihot*, chez certains individus de la famille des Asclépiadiées, des Bixacées, des Tiliacées, des Sapotacées, des Euphorbiacées, des Aroïdées, des Saxifragées, des Rosacées, et des Renonculacées [Guignard⁽⁹⁴⁰⁾, Greshoff^(940 a), Treub^(940 b), Hébert⁽⁹⁴⁴⁾].

Historique. — Ce corps a été découvert par Scheele⁽⁹⁴²⁾ en 1782, et étudié successivement par Berthollet⁽⁹⁴³⁾, Proust⁽⁹⁴⁴⁾ et Itner⁽⁹⁴⁵⁾. Enfin c'est Gay-Lussac⁽⁹⁴⁶⁾ qui, en 1811, l'a obtenu pur pour la première fois. Suivant Hæfer⁽⁹⁴⁷⁾, l'acide cyanhydrique aurait été connu des prêtres égyptiens qui s'en seraient servi pour tuer les initiés qui trahissaient les secrets de l'art sacré et qui l'auraient obtenu par distillation des feuilles et des fleurs de pêcher.

Préparation. — En principe, la plupart des préparations de l'acide cyanhydrique consistent à décomposer un cyanure métallique par un acide, et à distiller ou filtrer la solution cyanhydrique obtenue selon que le nouveau composé métallique est soluble ou insoluble.

Gay-Lussac⁽⁹⁴⁶⁾ distille un mélange de cyanure de mercure et d'acide chlorhydrique fumant; ce procédé a été perfectionné par l'addition de chlorure d'ammonium qui s'unit au chlorure mercurique qui se forme et l'empêche de retenir l'acide cyanhydrique (Bussy et Buignet)⁽⁹⁴⁸⁾. On retient les vapeurs d'acide chlorhydrique entraînées par du marbre. Vauquelin décompose le cyanure de mercure par un courant d'acide sulfhydrique:

CEH. J. prakt. Chem. 30-478-1843. — (933) LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 50-357-1844. — (936) RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 73-84-1848. — (937) DELBRÜCK. J. prakt. Chem. 41-164; An. Chem. Pharm. Lieb. 64-296-1847. — (938) BANNOW. Ber. Chem. Gesell. 4-253-1871. — (939) JACOBSEN et EMMERLING. Ber. Chem. Gesell. 4-947-1871. — (940) GUIGNARD. C. R. 110-477-1890. — (940 a) GRESHOFF. Ann. de Buitenzorg. 9-1890. — (940 b) TREUB. Ann. de Buitenzorg. Leyde. 1893. — (941) HÉBERT. B. Soc. Ch. (3)-19-310-1898. — (942) SCHEELÉ. Opuscules 2-48. — (943) BERTHOLLET. Mém. Ac. Sc. 148-1787. — (944) PROUST. An. Ch. Ph. 60-185-223-1806. — (945) ITNER. Beiträge zur Geschichte d. Blausäure, 1809. — (946) GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. 77-128-1811; 95-156-1815. — (947) HÆFER. Histoire de la chimie, 1^{re} édit. 1-226; 2^e édit. 1-232. — (948) BUSSY et BUIGNET. An. Ch. Ph. (4)-3-252-1864; B. Soc. Ch. 1-412-1864. —

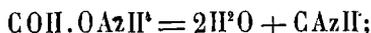
l'excès de ce gaz était retenu par du carbonate de plomb. Clarke⁽⁹⁴⁹⁾ décompose le cyanure de potassium par l'acide tartrique. Everitt⁽⁹⁵⁰⁾ traite le cyanure d'argent par l'acide chlorhydrique; Thomson⁽⁹⁶¹⁾, le cyanure de plomb par l'acide sulfurique. Enfin Blythe⁽⁹⁶²⁾ fait passer un courant d'hydrogène arsénié sec sur du cyanure de potassium légèrement chauffé : $\text{AsH}^3 + 3\text{KCAz} = 3\text{HCAz} + \text{K}^3\text{As}$.

L'une des méthodes de préparation les plus suivies de l'acide cyanhydrique consiste à décomposer le ferrocyanure de potassium par l'acide sulfurique étendu et à distiller :



Diverses modifications de détails ont été apportées à cette préparation [Trautwein, Wöhler, Gmelin, Pessina (Soubeiran), Geiger et Herz, Thaulow, Wittstein, Ashoff, Reindel, Posselt, Mohr⁽⁹⁶³⁻⁹⁶⁵⁾]. On obtient ainsi l'acide à divers degrés d'hydratation; mais on peut aussi, en faisant passer les vapeurs dans un réfrigérant ascendant, puis dans un tube desséchant à chlorure de calcium, et enfin, dans un réfrigérant entouré de glace, obtenir l'acide anhydre [A. Gautier⁽⁹⁶⁴⁾, Wöhler⁽⁹⁶⁴⁾, Millon⁽⁹⁶⁵⁾]. Kuhlmann⁽⁹⁶⁶⁾ a proposé de préparer synthétiquement l'acide cyanhydrique en faisant passer du gaz ammoniac sec sur du charbon porté, au rouge; le cyanhydrate ammoniacal obtenu passe ensuite dans un laveur à acide sulfurique qui met en liberté l'acide cyanhydrique que l'on condense.

Formation. — En dehors des conditions ci-dessus mentionnées, l'acide cyanhydrique prend naissance dans un certain nombre de réactions. Il se produit dans la décomposition des cyanures plus ou moins complexes par les acides; dans la distillation des substances azotées; dans l'action de l'acide azotique sur certaines substances organiques, comme dans la préparation de l'azotite d'éthyle [Gill et Mensel, Hantzsch⁽⁹⁶⁸⁾]; dans la déshydratation du formiate d'ammonium (Dobereiner)⁽⁹⁶⁹⁾ :



dans l'union de l'azote à l'acétylène sous l'influence de l'étincelle électrique (Berthelot)⁽⁹⁷⁰⁾; dans l'action du chloroforme sur l'ammoniaque [Heinz, Cloëz⁽⁹⁷¹⁻⁹⁷²⁾], surtout en présence de potasse alcoolique [Hofmann]⁽⁹⁷³⁾ : $\text{AzH}^3 + \text{CHCl}^3 = 3\text{HCl} + \text{CHAz}$; quand on dirige dans

(949) CLARKE. J. Ch. Méd. 7-544-1851. — (950) EVERITT. Ph. Mag. (3)-6-100-1855. — (961) THOMSON. Nov. J. Pharm. 1-121. — (962) G. W. BLYTHE. Chem. N. 59-228-1859. — (963) TRAUTWEIN. Rep. für Pharm. 11-13-1821. — (964) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 73-218-1850. — (965) GMELIN. Handb. d. Chem. 4-314. — (966) SOUBEIRAN. Traité de pharmacie 2-337. — (967) GEIGER et HERZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 3-318-1852. — (968) THAULOW. J. prakt. Chem. 31-252-1844. — (969) WITTSTEIN. Jahresb. 438-1855. — (970) ASHOFF. Jahresb. 338-1861. — (971) REINDEL. J. prakt. Chem. 102-207-1867. — (972) POSSELT. An. Chem. Pharm. Lieb. 42-164-1842. — (973) MOHR. Jahresb. 474-1847-1848. — (964) A. GAUTIER. An. Ch. Ph. (4)-17-122-1869. — (965) MILLON. Jahresb. 337-1861. — (966) KUHLMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 38-62-1841. — (968) HANTZSCH. An. Chem. Pharm. Lieb. 222-65-1884. — (969) DOBEREINER. An. Chem. Pharm. Lieb. 2-1-1852. — (970) BERTHELOT. C. R. 67-1141-1868. — (971) HEINZ. An. Chem. Pharm. Lieb. 100-369-1856. — (972) CLOËZ. Jahresb. 345-1858. — (973) HOFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 144-116-1867; Jahresb. 361-1867. —

la flamme renversée d'un bec Bunsen de l'air mélangé de bioxyde d'azote (Hosvay de Hosva)⁽⁹⁷⁴⁾; dans la fumée de tabac (Le Bon et G. Noël)⁽⁹⁷⁵⁾; quand on fait passer les vapeurs de triméthylamine dans un tube chauffé au rouge (Wurtz)⁽⁹⁷⁶⁾; en soumettant l'aniline à l'étincelle d'une forte bobine de Rhumkorff (Destrem)⁽⁹⁷⁷⁾; dans l'oxydation de l'acétone par l'acide azotique (Hell et Kitrasky)⁽⁹⁷⁸⁾; dans l'union du carbone et de l'azote en présence des oxydes alcalins et alcalino-terreux [Desfosses^(978 a), W. Hempel⁽⁹⁷⁹⁾]. Dewar⁽⁹⁸⁰⁾ a obtenu de l'acide cyanhydrique par l'action de l'arc électrique jaillissant entre des charbons creusés dans lesquels on fait passer un courant d'air; Boillot⁽⁹⁸¹⁾ dans l'action des effluves sur un mélange de cyanogène et d'hydrogène; et Berthelot⁽⁹⁸²⁾ en portant ce mélange à 500° ou 600°; l'acide cyanhydrique s'obtient encore par l'action de l'étincelle électrique sur un mélange de méthane et d'azote en excès (Figuier)⁽⁹⁸³⁾; on le rencontre dans les produits de l'explosion d'un mélange d'acétylène et d'azote⁽⁹⁸⁹⁾ [Tollens, Riegel, Hübner et Post, Wade et Panting, Evan et Desch, Mixter, Kerp⁽⁹⁸⁴⁻⁹⁹⁰⁾].

Enfin, l'acide cyanhydrique peut prendre naissance, comme on l'a vu plus haut, par voie biologique, dans l'action de certains ferments hydrolytiques sur divers glucosides.

Propriétés. — L'acide cyanhydrique anhydre est, à la température ordinaire, un liquide incolore, d'odeur d'amandes amères, de densité 0,7058 à 7° et 0,6969 à 18° (Gay-Lussac) [voir aussi A. Gautier⁽⁹⁹¹⁾, Bleekrode⁽⁹⁹²⁾]; il se solidifie à — 14° en cristaux nacrés, cireux, flexibles, qui paraissent orthorhombiques (A. Gautier)⁽⁹⁹¹⁾; il bout à 26°1 [A. Gautier⁽⁹⁹¹⁾, Nef⁽⁹⁹³⁾]. Sa densité de vapeur expérimentale est de 0,947 par rapport à l'air et 15,68 par rapport à l'hydrogène; ces quantités calculées étant respectivement 0,9342 et 15,50.

L'acide cyanhydrique ne forme pas de combinaison définie avec l'eau; mais cependant ces deux corps se mélangent en toutes proportions en produisant un abaissement de température accompagné d'une contraction de la masse, le maximum de ces deux phénomènes correspondant au mélange renfermant $(HCN)_2, 3H_2O$ (Bussy et Buignet)⁽⁹⁹⁴⁾. Ces derniers auteurs attribuent ces faits à un phénomène de diffusion (Landolt)⁽⁹⁹⁵⁾. L'acide cyanhydrique se dissout aussi dans l'alcool. Son indice de réfraction à 17°, pour la raie D, est de 1,263 [Bussy et Buignet⁽⁹⁹⁴⁾, Mascart⁽⁹⁹⁶⁾,

(974) ILOSVAY DE ILOVA. B. Soc. Ch. (3)-2-757-1889. — (975) LE BON et G. NOËL. C. R. 90-1558-1880. — (976) WURTZ. An. Ch. Ph. (3)-30-454-1850. — (977) DESTREM. C. R. 99-158-1884. — (978) HELL et KITRASKY. Ber. Chem. Gesell. 24-987-1891. — (978 a) DESFOSSÉS. J. Pharm. Ch. 12-1828. — (979) W. HEMPEL. Ber. Chem. Gesell. 23-3590. — (980) DEWAR. Proc. Roy. Soc. 29-188-1879. — (981) BOILLOT. C. R. 76-1152-1875. — (982) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-18-580-1889. — (983) FIGUIER. B. Soc. Ch. 46-61-1886. — (984) TOLLENS. Jahrsb. 414-1866. — (985) RIEGEL. Jahrsb. 350-1850. — (986) HÜBNER et POST. Ber. Chem. Gesell. 5-408-1872. — (987) WADE et PANTING. J. Chem. Soc. 73-255-1898. — (988) EVAN et DESCH. Chem. N. 68-75-1893. — (989) MIXTER. Am. J. Sc. (4)-10-299-1900. — (990) KERP. Ber. Chem. Gesell. 30-610. — (991) A. GAUTIER. An. Ch. Ph. (4)-17-103-115-1869. — (992) BLEEKRODE. Proc. Roy. Soc. 37-359-1884. — (993) NEF. An. Chem. Pharm. Lieb. 287-527-1893. — (994) BUSSY et BUIGNET. An. Ch. Ph. (4)-3-252-1864; (4)-4-1865; J. Pharm. Chem. 45-292; B.

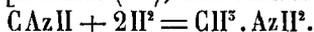
Bleekrode⁽⁹⁹²⁾]. Chaleur de formation à l'état gazeux : — 43 400^{cal}; à l'état dissous : — 57 700^{cal}. Chaleur de vaporisation : 5 700^{cal} [Berthelot, Thomsen⁽⁹⁹⁷⁻⁹⁹⁸⁾].

L'acide cyanhydrique se décomposerait promptement à la lumière en produisant de l'ammoniaque et un dépôt brun (Bussy et Buignet)⁽⁹⁹⁹⁾; suivant A. Gautier⁽⁹⁹¹⁾, l'acide cyanhydrique absolument pur est inaltérable à l'air et à la lumière. Ce même corps est altéré par la chaleur; à froid en présence d'une trace de cyanure de potassium ou à 100°, en vase clos, il se transforme en une masse noire compacte sans dégagement de gaz [Lescœur et Rigaut^(999 a), P. de Girard⁽¹⁰⁰⁰⁾]; passant dans un tube porté au rouge, l'acide se décompose en hydrogène, cyanogène, azote et carbone.

Dans certains cas, l'acide anhydre peut éprouver une décomposition dite spontanée ou une polymérisation qui tiendrait à la présence d'une trace d'alcali (de Girard)⁽¹⁰⁰⁰⁾; la présence d'un acide agit du reste comme conservateur de l'acide cyanhydrique (A. Gautier)⁽⁹⁹¹⁾.

Les solutions d'acide cyanhydrique rougissent le tournesol; à l'état anhydre ou en solutions très concentrées, ce corps brûle avec une flamme violacée. Le courant électrique ne décompose que peu les vapeurs d'acide cyanhydrique avec séparation d'une petite quantité de charbon; il agit sur les solutions aqueuses de cet acide à la manière des acides en général. L'étincelle électrique, éclatant dans un mélange d'acide cyanhydrique et d'hydrogène, produit de l'acétylène et de l'azote, sans que la transformation puisse être complète (Berthelot)⁽¹⁰⁰¹⁾.

Sous l'action de l'hydrogène naissant, l'acide cyanhydrique se transforme en méthylamine [Mendius⁽¹⁰⁰²⁾, Linnemann⁽¹⁰⁰³⁾],



Le mélange d'hydrogène et de vapeurs d'acide cyanhydrique est complètement absorbé par le bioxyde de manganèse. Le chlore et le brome décomposent l'acide cyanhydrique avec production d'acide chlorhydrique ou bromhydrique et de chlorure ou de bromure de cyanogène [Serullas, Itner, Berthollet, Bischoff, Gay-Lussac^(1004 à 1008)]. Le potassium, légèrement chauffé, décompose les vapeurs d'acide cyanhydrique en fournissant du cyanure de potassium.

Les acides énergiques convertissent l'acide cyanhydrique en acide formique et ammoniaque (Pelouze)⁽¹⁰⁰⁹⁾. Mais si l'on fait agir les hydracides à l'état de gaz sec sur l'acide cyanhydrique dans certaines conditions on peut obtenir les corps cristallisés, bien définis, suivants :

Soc. Ch. 1-412-1864. — ⁽⁹⁹⁵⁾ LANDOLT. An. Ph. Chem. Pogg. 122-545-1864; 123-595-1864; An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. 4-1-1865. — ⁽⁹⁹⁶⁾ MASCART. C. R. 86-321-1878. — ⁽⁹⁹⁷⁾ BERTHELOT. C. R. 73-448-1871; 78-1092-1874; 91-82-1880. — ⁽⁹⁹⁸⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 13-4592-1880; Jahrb. 115-1869; 98-1871. — ⁽⁹⁹⁹⁾ BUSSY et BUIGNET. J. Pharm. 44-465-1865; B. Soc. Ch. 1-274-1864. — ^(999 a) LESCOEUR et RIGAUT. C. R. 89-510-1879. — ⁽¹⁰⁰⁰⁾ P. DE GIRARD. C. R. 83-344-1876. — ⁽¹⁰⁰¹⁾ BERTHELOT. C. R. 67-1141-1868. — ⁽¹⁰⁰²⁾ MENDIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 121-129-1862; An. Ch. Ph. (5)-65-125-1862. — ⁽¹⁰⁰³⁾ LINNEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 145-38-1868. — ⁽¹⁰⁰⁴⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. 35-299-1827; 38-570-1828. — ⁽¹⁰⁰⁵⁾ ITNER. Beiträge zur Geschichte d. Blausäure. 1809. — ⁽¹⁰⁰⁶⁾ BERTHOLLET. An. Ch. Ph. 1-55-1780. — ⁽¹⁰⁰⁷⁾ BISCHOFF. Ber. Chem. Gesell.

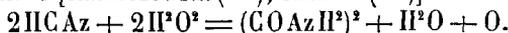
[A. HÉBERT.]

Le chlorhydrate d'acide cyanhydrique CAzII.HCl . Ce corps est obtenu en saturant de gaz chlorhydrique sec l'acide cyanhydrique à -10° et en chauffant ce mélange en tube scellé à $55-40^\circ$. C'est une substance hygroscopique, blanche, cristalline, inodore, de saveur saline et acide, dissociable à l'air, soluble dans l'eau, en se transformant en acide formique et chlorure d'ammonium, dans l'alcool en donnant le chlorure $\text{ClI}^{\text{e}}\text{Az}^{\text{e}}\text{Cl}$, dans l'acide acétique en fournissant d'abord un acétate, puis finalement les amides formique et acétique. Le chlorhydrate est attaqué par les halogènes et les alcalis [A. Gautier⁽¹⁰¹⁰⁾, Claisen et Matthews⁽¹⁰¹¹⁾].

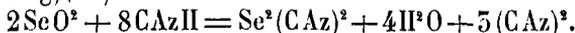
Le bromhydrate d'acide cyanhydrique CAzII.HBr , d'après Gal⁽¹⁰¹²⁾: $2\text{CAzII}.5\text{HBr}$, d'après A. Gautier. Ce composé est préparé en saturant d'acide bromhydrique sec l'acide cyanhydrique refroidi.

L'iodhydrate d'acide cyanhydrique CAzII.HI . C'est un corps blanc, cristallisé, obtenu d'une façon analogue au chlorhydrate [A. Gautier⁽¹⁰¹⁵⁾, Wichelhaus⁽¹⁰¹⁴⁾].

L'eau oxygénée, agissant à froid sur l'acide cyanhydrique, le transforme en oxamide [Radziszewski⁽¹⁰¹⁵⁾, Altfield⁽¹⁰¹⁶⁾].



L'acide cyanhydrique empêche la réduction de l'acide iodique par l'acide formique, mais non par le gaz sulfureux (Meyer)⁽¹⁰¹⁷⁾; il est sans action sur l'acide sélénieux, même à 100° , mais chauffé avec lui sous pression, il le réduit en partie, en formant peut-être le cyanure de sélénium (Hinsberg)⁽¹⁰¹⁸⁾:



Les alcalis fournissent une double décomposition avec l'acide cyanhydrique en formant des cyanures alcalins. Par ébullition, ils agissent comme les acides en donnant un formiate alcalin et de l'ammoniaque. Un grand nombre d'oxydes métalliques absorbent l'acide cyanhydrique.

L'acide cyanhydrique se combine aisément avec divers chlorures en donnant des composés du même ordre que ceux qui résultent de l'action des hydracides. On a étudié, entre autres, les cyanhydrates de perchlore d'antimoine $\text{SbClI}^{\text{e}}.5\text{HCaz}$, d'étain $\text{Sn}^{\text{e}}\text{Cl}.2\text{HCaz}$, de titane $\text{TiCl}^{\text{e}}.2\text{HCaz}$ [Wähler⁽¹⁰¹⁹⁾, Perrier, Rabaut⁽¹⁰²⁰⁻¹⁰²¹⁾].

Le cyanhydrate de perchlore d'antimoine $\text{SbClI}^{\text{e}}.5\text{HCaz}$ est obtenu par le mélange des deux composants à l'état anhydre; il constitue une masse cristalline, déliquescente, ne fumant pas à l'air, se sublimant entre 70 et 100° avec commencement de décomposition, donnant, sous l'influence de l'eau, de l'acide antimonique.

3-760-1870; 5-80-1872. — ⁽¹⁰⁰⁸⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. 95-200-1815. — ⁽¹⁰⁰⁹⁾ PELOUZE. An. Ch. Ph. (2)-48-595-1831. — ⁽¹⁰¹⁰⁾ A. GAUTIER. C. R. 65-410-472-1867; B. Soc. Ch. (2)-42-141-1885. — ⁽¹⁰¹¹⁾ CLAISEN et MATTHEWS. J. Chem. Soc. 41-264. — ⁽¹⁰¹²⁾ GAL. B. Soc. Ch. 4-431-1865. — ⁽¹⁰¹³⁾ A. GAUTIER. B. Soc. Ch. 4-89-1865. — ⁽¹⁰¹⁴⁾ WICHELHAUS. Ber. Chem. Gesell. 3-1870. — ⁽¹⁰¹⁵⁾ RADZISZEWSKI. Ber. Chem. Gesell. 18-555-1885. — ⁽¹⁰¹⁶⁾ ALTFIELD. J. Chem. Soc. (2)-1-94-1865. — ⁽¹⁰¹⁷⁾ V. MEYER. J. prakt. Chem. (2)-36-292. — ⁽¹⁰¹⁸⁾ HINSBERG. An. Chem. Pharm. Lieb. 260-40-53-1890. — ⁽¹⁰¹⁹⁾ WÄHLER. An. Ch. Ph. (5)-29-1871-1850. — ⁽¹⁰²⁰⁾ PERRIER. C. R. 120-1423-1895. — ⁽¹⁰²¹⁾ RABAUT. B. Soc. Ch. (5)-19-781

L'acide cyanhydrique, en agissant sur les aldéhydes, donne des nitriles; avec les corps aromatiques aldéhydiques ou cétoniques, il se comporte comme un agent à la fois oxydant et réducteur. Il est aussi susceptible de former des éthers en donnant deux classes de cyanures isomériques : les nitriles $R-C \equiv Az$ et les carbylamines $R-Az \equiv C$ (A. Gautier). A ce point de vue les propriétés de l'acide cyanhydrique ont été étudiées par Debus, Berthold, Bischoff et Pinner, Hagemann, Urech, Henry, Johanny, Klein, Martius^(1022 à 1050).

L'acide cyanhydrique est le poison minéral le plus violent et le plus prompt que l'on connaisse. Les vapeurs commencent par causer des maux de tête et de fortes constrictions dans la poitrine suivies d'étourdissement et de nausées. Quelques gouttes d'acide cyanhydrique, versées dans l'œil d'un chien, amènent sa mort en moins d'une minute; il tue l'homme à la dose de 5 centigrammes pris en une seule fois, cette dose pouvant d'ailleurs varier un peu suivant les individus. Il n'existe pas de véritable contre-poison de l'acide cyanhydrique; les inhalations de chloré et d'ammoniaque, que l'on a conseillées dans les cas d'empoisonnement par ce corps, produisent de bons effets en excitant le système nerveux. On emploie cependant l'acide cyanhydrique comme antiseptique ou comme médicament à des doses très faibles [Schönbein, Schaer, Calvert, Hope-Sevler, Schön, Wallach, Gréhant⁽¹⁰⁵¹⁻¹⁰⁵⁷⁾].

Caractères et analyse. — L'acide cyanhydrique gazeux peut se reconnaître par diverses propriétés qui ont été signalées plus haut. A l'état dissous, il peut se caractériser par les réactions suivantes :

1° La liqueur cyanhydrique est additionnée de potasse et d'une solution d'un sel ferroso-ferrique; il se forme un précipité d'oxyde de fer et de bleu de Prusse; en ajoutant de l'acide chlorhydrique, ce dernier corps seul reste en suspension. Cette réaction est très sensible.

2° Le liquide à essayer est traité par la potasse et le sulfate de cuivre, une addition d'acide chlorhydrique laisse seulement en suspension le cyanure de cuivre (Lassaigue). Ce procédé ne peut s'appliquer en présence d'iodes.

3° La liqueur est traitée par le sulfhydrate d'ammonium, puis par un sel ferrique, qui donnent une coloration rouge intense de sulfocyanate [Liebig, Taylor⁽¹⁰⁵⁸⁻¹⁰⁵⁹⁾].

1808. — ⁽¹⁰²²⁾ DEBUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 128-200-1865; Jahresh. 407-1865. — ⁽¹⁰²³⁾ BERTHOLD. An. Chem. Pharm. Lieb. 123-65-1862; Jahresh. 232-1862. — ⁽¹⁰²⁴⁾ BISCHOFF et PINNER. Ber. Chem. Gesell. 5-113-1872. — ⁽¹⁰²⁵⁾ HAGEMANN. Ber. Chem. Gesell. 5-151-1872. — ⁽¹⁰²⁶⁾ URECH. An. Chem. Pharm. Lieb. 164-255-1872. — ⁽¹⁰²⁷⁾ HENRY. Ber. Chem. Gesell. 23-(5)-585-1890. — ⁽¹⁰²⁸⁾ JOHANNY. Ber. Chem. Gesell. 23-(3)-655-1890; Monatsh. Chem. 11-599-1890. — ⁽¹⁰²⁹⁾ KLEIN. Ber. Chem. Gesell. 11-1475-1878; An. Chem. Pharm. Lieb. 74-85-1850. — ⁽¹⁰³⁰⁾ MARTIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 109-81-1859. — ⁽¹⁰³¹⁾ SCHÖNBEIN. Jahresh. 807-1867. — ⁽¹⁰³²⁾ SCHAEER. Jahresh. 906-1870. — ⁽¹⁰³³⁾ CALVERT. Proc. Roy. Soc. 20-187-191-1872; Jahresh. 1005-1872. — ⁽¹⁰³⁴⁾ HOPE-SEVLER. B. Soc. Ch. (2)-9-149-1868. — ⁽¹⁰³⁵⁾ SCHÖNN. Jahresh. 906-1870. — ⁽¹⁰³⁶⁾ WALLACH. Ber. Chem. Gesell. 10-2120-1877. — ⁽¹⁰³⁷⁾ GRÉHANT. C. R. 109-502-1889. — ⁽¹⁰³⁸⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 61-127-1847. — ⁽¹⁰³⁹⁾ TAYLOR. An. Chem. Pharm. Lieb. 65-265-1848. — ⁽¹⁰⁴⁰⁾ BRAUN. Z. anal.

4° La solution aqueuse d'acide picrique donne, avec les cyanures, une coloration rouge sang [Braun⁽¹⁰⁴⁰⁾, Vortmann⁽¹⁰⁴¹⁾].

L'acide cyanhydrique peut être dosé : 1° soit en l'absorbant par l'oxyde de mercure (Duflos)⁽¹⁰⁴²⁾; 2° soit en rendant sa solution alcaline et ajoutant du nitrate d'argent titré jusqu'à trouble persistant (Liebig)⁽¹⁰⁴³⁾; 5° soit en rendant sa solution alcaline et ajoutant une liqueur titrée d'iode jusqu'à coloration jaune (Fordos et Gelis)⁽¹⁰⁴⁴⁾.

Généralités sur les cyanures métalliques. — L'acide cyanhydrique peut se combiner aux métaux pour donner des sels définis pouvant prendre naissance dans toutes les circonstances où le cyanogène ou l'acide cyanhydrique sont susceptibles de s'allier aux métaux.

Les cyanures alcalins ou alcalino-terreux sont solubles dans l'eau, oxydables à chaud en se convertissant en cyanates.

Les autres cyanures sont insolubles dans l'eau, à l'exception du cyanure de mercure; un certain nombre d'entre eux dégagent du cyanogène par la chaleur; ils sont décomposables par les acides en fournissant de l'acide cyanhydrique. Ils agissent comme corps réducteurs.

Les cyanures possèdent des colorations variées; ils peuvent former des sels doubles, se combiner aux oxydes, aux iodures, bromures, chlorures, aux azotates et aux chromates de certains métaux.

Les cyanures doubles sont, tantôt faiblement unis et peuvent alors se séparer facilement en leurs générateurs, possédant chacun leurs réactions propres; tantôt ces cyanures doubles forment un nouveau composé, très stable, où les réactions des corps primitifs sont masquées et qui n'est plus toxique.

Cyanamides. — Nous ne nous occuperons ici que des cyanamides primaires : monoamides, diamides et triamides, renvoyant aux traités de chimie organique pour l'étude des cyanamides secondaires et tertiaires et des différents dérivés de ces corps.

Cyanamide CAz.AzII². — Ce composé a été découvert par Bineau⁽¹⁰⁴⁷⁾ et étudié par Cloëz et Cannizzaro⁽¹⁰⁴⁸⁾ en 1851.

On peut l'obtenir par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur le gaz ammoniac sec (Bineau)⁽¹⁰⁴⁷⁾, ou sur ce gaz dissous dans l'éther anhydre [Cloëz et Cannizzaro⁽¹⁰⁴⁸⁾, Henke⁽¹⁰⁴⁹⁾, Traube⁽¹⁰⁵⁰⁾]; par désulfuration de la sulfo-urée par l'oxyde de mercure [Baumann, Hofmann, Volhard, Drechsel, Praetorius-Seidler, Drechsel et Krüger, Mulder et Roorda Smit, Maly^(1051 à 1058)]; par hydratation du cyanate de potassium dans certaines

Chem. 3-464-1864. — ⁽¹⁰⁴⁴⁾ VORTMANN. Monatsh. Chem. 7-416-1886. — ⁽¹⁰⁴²⁾ DUFLOS. Kasl. Arch. 14-88. — ⁽¹⁰⁴³⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 77-102-1851. — ⁽¹⁰⁴⁴⁾ FORDOS et GÉLIS. J. Pharm. (5)-23-48-1855. — ⁽¹⁰⁴⁵⁾ GUENEZ. C. R. 114-1187-1892. — ⁽¹⁰⁴⁶⁾ BLUTHÉ. Chem. N. 57-245. — ⁽¹⁰⁴⁷⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. (2)-67-254-568-1858; 70-251-1858. — ⁽¹⁰⁴⁸⁾ CLOËZ et CANNIZZARO. C. R. 32-62-1851. — ⁽¹⁰⁴⁹⁾ HENKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-286-1858. — ⁽¹⁰⁵⁰⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 18-575-1885. — ⁽¹⁰⁵¹⁾ BAUMANN. Ber. Chem. Gesell. 6-1376-1873; 8-26-1875. — ⁽¹⁰⁵²⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 2-600-1869. — ⁽¹⁰⁵³⁾ VOLHARD. J. prakt. Chem. (2)-9-24-1874. — ⁽¹⁰⁵⁴⁾ DRECHSEL. J. prakt. Chem. (2)-8-

conditions (Drechsel et Krüger) ⁽¹⁰⁵⁶⁾; en traitant l'urée, le carbonate ou le carbamate d'ammonium par le sodium (Fenton) ⁽¹⁰⁵⁹⁾; par distillation de l'ammélide dans un courant de gaz carbonique (Drechsel) ⁽¹⁰⁵⁴⁾, et par l'hydratation de la nitrososulphantoïne (Maly et Andreasch) ⁽¹⁰⁶⁰⁾.

Au four électrique, le carbure de calcium, dans des conditions déterminées, fixe l'azote pour donner la cyanamide calcique qui a été proposée comme engrais (Frank et Caro) ^(1060 a).

La cyanamide est constituée par de petits cristaux blancs, hygroscopiques, fusibles à 40°, subissant la surfusion, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'éther monochloracétique et l'acétonitrile, peu solubles dans les autres solvants neutres. Son électrolyse fournit de l'acide cyanhydrique (Mulder et Roorda Smit) ⁽¹⁰⁵⁷⁾.

La cyanamide, conservée longtemps, se transforme en un isomère, le param (voir plus loin); par la chaleur elle se convertit en ses polymères (voir plus loin [Drechsel, Praetorius-Seidler ⁽¹⁰⁵⁴⁻¹⁰⁵⁵⁾]). Elle semble donner, avec plusieurs acides, des combinaisons directes cristallisables [Drechsel ⁽¹⁰⁵⁴⁾, Mulder et Roorda Smit ⁽¹⁰⁵⁷⁾]; l'acide nitrique la transforme en nitrate d'urée; sous l'influence des alcalis, elle donne de l'acide carbonique et de l'ammoniaque; elle précipite par l'azotate d'argent (Beilstein et Geuther) ⁽¹⁰⁶¹⁾.

L'hydrogène naissant convertit la cyanamide en méthylamine et ammoniac (Drechsel) ⁽¹⁰⁵⁴⁾; l'hydrogène sulfuré la transforme en sulfo-urée [Baumann ⁽¹⁰⁵¹⁾, Mulder et Roorda Smit ⁽¹⁰⁵⁷⁾, Praetorius-Seidler ⁽¹⁰⁵⁵⁾]. Le cyanogène est fixé par la cyanamide [Hofmann ⁽¹⁰⁶²⁾, Strecker, Knopp, Cech et Dehmel, Mulder, Gerlich, Halwachs, Schiff et Fileti, Baumann, Erlenmeyer, Volhard, Salkowski, Mulder, Tatarinoff, Berger, Dittrich, Griess, Möller, Duvillier, Emich, Smolka et Friedreich, Andreasch ^(1063 à 1065)]. Enfin, la cyanamide est susceptible de donner des dérivés métalliques en remplacement de ses atomes d'hydrogène par des métaux.

527-1874; 10-180-1874; 11-284-1875; 13-350-1876; 16-205-1877. — ⁽¹⁰⁵⁸⁾ PRAETORIUS-SEIDLER. J. prakt. Chem. (2)-19-399-1879; 21-151-1880. — ⁽¹⁰⁵⁶⁾ DRECHSEL et KRÜGER. J. prakt. Chem. (2)-21-77-1880. — ⁽¹⁰⁵⁷⁾ MÜLDER et ROORDA-SMIT. Ber. Chem. Gesell. 7-1654-1874. — ⁽¹⁰⁵⁸⁾ MALY. Ber. Chem. Gesell. 172-1876. — ⁽¹⁰⁵⁹⁾ FENTON. J. Chem. Soc. 41-262-1882. — ⁽¹⁰⁶⁰⁾ MALY et ANDREASCH. Ber. Chem. Gesell. 13-602-1880. — ^(1060 a) FRANK et CARO. V. Congrès Ch. appl. Berlin. 1903. — ⁽¹⁰⁶¹⁾ BEILSTEIN et GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 108-99-193-1858; 123-241-1862. — ⁽¹⁰⁶²⁾ HOFMANN. Proc. Roy. Soc. 11-278-1860. — ⁽¹⁰⁶³⁾ STRECKER. Handw. d. Chem. (3)-2-286. — ⁽¹⁰⁶⁴⁾ KNOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. 130-255-1864. — ⁽¹⁰⁶⁵⁾ CECH et DEHMEL. Ber. Chem. Gesell. 11-249-1878. — ⁽¹⁰⁶⁶⁾ MULDER. Ber. Chem. Gesell. 6-655-1875. — ⁽¹⁰⁶⁷⁾ GERLICH. J. prakt. Chem. (2)-13-270. — ⁽¹⁰⁶⁸⁾ HALWACHS. An. Chem. Pharm. Lieb. 153-293-1870; Z. f. Chem. 517-1868. — ⁽¹⁰⁶⁹⁾ SCHIFF et FILETI. Ber. Chem. Gesell. 425-1877. — ⁽¹⁰⁷⁰⁾ BAUMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 167-81-1875; Ber. Chem. Gesell. 6-1371-1875. — ⁽¹⁰⁷¹⁾ ERLIENMEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. 146-259-1868; Ber. Chem. Gesell. 3-896-1870. — ⁽¹⁰⁷²⁾ VOLHARD. Ber. Chem. Gesell. 7-92-1874; Z. f. Chem. 318-1869. — ⁽¹⁰⁷³⁾ SALKOWSKI. Ber. Chem. Gesell. 6-555-1875. — ⁽¹⁰⁷⁴⁾ MULDER. Ber. Chem. Gesell. 6-1256-1875; 7-1631-1874; 1266-1875. — ⁽¹⁰⁷⁵⁾ TATARINOFF. Ber. Chem. Gesell. 12-2270-1879. — ⁽¹⁰⁷⁶⁾ BERGER. Ber. Chem. Gesell. 12-1859-1879. — ⁽¹⁰⁷⁷⁾ DITTRICH. J. prakt. Chem. (2)-18-63-1878. — ⁽¹⁰⁷⁸⁾ GRIESS. Ber. Chem. Gesell. 7-575-1874. — ⁽¹⁰⁷⁹⁾ MÖLLER. J. prakt. Chem. 22-193. — ⁽¹⁰⁸⁰⁾ DUVILLIER. C. R. 91-171-1880. — ⁽¹⁰⁸¹⁾ EMICH. Monatsch. Chem. 10-321-1889. — ⁽¹⁰⁸²⁾ SMOLKA et FRIEDREICH. Monatsch. Chem. 10-86-1889. — ⁽¹⁰⁸³⁾ ANDREASCH. Monatsch. Chem. 1-442. — ⁽¹⁰⁸⁴⁾ STRECKER. Lehrb. organ.

Dicyanodiamide $C^2Az^4H^4$. — Ce composé se forme par l'action de la chaleur sur la cyanamide ou sur ses solutions (Strecker)⁽¹⁰⁸⁴⁾; par la digestion au bain-marie d'une solution de sulfo-urée avec un oxyde métallique (Hofmann)⁽¹⁰⁸⁵⁾; par l'ébullition de la combinaison de cyanure de mercure et de sulfo-urée (Nencki)⁽¹⁰⁸⁶⁾; par l'action de l'argento-sulfo-urée sur la sulfo-urée (Maly)⁽¹⁰⁸⁷⁾.

C'est une substance neutre soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, cristallisant en tables rhomboïdales [Haushofer, Haag⁽¹⁰⁸⁸⁻¹⁰⁸⁹⁾], fusibles à 204° (Hofmann)⁽¹⁰⁸⁵⁾; régénérant la cyanamide par une chaleur suffisante (Drechsel)⁽¹⁰⁹⁰⁾; donnant en la chauffant au-dessous de son point de fusion de l'ammoniaque et un sublimé de mélamine (Drechsel)⁽¹⁰⁹⁰⁾; sous l'action des alcalis, elle fournit de l'acide amidodicyanique (Hallwachs)⁽¹⁰⁹¹⁾; et par l'ammoniaque, de la biguanide (Herth)⁽¹⁰⁹²⁾; l'azotate d'argent forme, avec elle, une combinaison définie. Cette substance donne des composés métalliques analogues à ceux de la cyanamide.

Tricyanotriamide $C^3Az^6H^6$ (*Mélamine ou cyanuramide*). — Ce composé, découvert par Liebig⁽¹⁰⁹³⁾ en 1854, s'obtient en chauffant la cyanamide au-dessus de 150° (Cloëz et Cannizzaro)⁽¹⁰⁹⁴⁾, ou en faisant bouillir le mélam, qui est son isomère, avec la potasse [Liebig⁽¹⁰⁹⁵⁾, Claus et Henn⁽¹⁰⁹⁶⁾]. La mélamine se forme aussi dans l'action de l'ammoniaque sur l'oxychlorure de carbone (G. Bouchardat)⁽¹⁰⁹⁶⁾; des acides chlorhydrique et azotique étendus sur les acides thioprussamiques (Claus et Scippel)⁽¹⁰⁹⁷⁾; dans l'action de la chaleur sur la solution phénolique de guanidine (Nencki)⁽¹⁰⁹⁸⁾; dans l'action des acides chlorhydrique et azotique, du perchlorure de fer, du permanganate de potassium sur la cyanomélamidine $C^7H^{15}Az^{15}O$ (Byk)⁽¹⁰⁹⁹⁾.

La mélamine se présente en cristaux vitreux, incolores, brillants, octaédriques, inaltérables à l'air, anhydres, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et l'éther, dans la glycérine (Drechsel)⁽¹¹⁰⁰⁾. Par la chaleur, elle tend d'abord à se sublimer, puis fond et se décompose (Liebig)⁽¹⁰⁹⁵⁾; on peut la sublimer dans un courant d'hydrogène. Les alcalis étendus la dissolvent; à l'état fondu, ils la transforment en cyanate. Les acides concentrés la décomposent peu à peu en ammeline, ammélide, acides mélanurique et cyanurique. Fondue avec le potassium, la mélamine réagit vivement en donnant du mellonure de potassium. La mélamine est une véritable base; elle se combine aux divers acides

Chem. 5^e édit. 63. — ⁽¹⁰⁸⁸⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 2-600-1869. — ⁽¹⁰⁸⁹⁾ NENCKI. Ber. Chem. Gesell. 6-598-1873. — ⁽¹⁰⁸⁷⁾ MALY. Ber. Chem. Gesell. 9-174-1876. — ⁽¹⁰⁸⁸⁾ HAUSHOFER. Z. Kryst. 3-73-1878. — ⁽¹⁰⁸⁹⁾ HAAG. An. Chem. Pharm. Lieb. 422-22-1862; An. Ch. Ph. (5)-65-356-1862. — ⁽¹⁰⁹⁰⁾ DRECHSEL. J. prakt. Chem. (2)-41-284; 13-350. — ⁽¹⁰⁹¹⁾ HALLWACHS. Z. f. Chem. 517-1868. — ⁽¹⁰⁹²⁾ HERTH. Sitz. Akad. Wien. 80-1078-1879. — ⁽¹⁰⁹³⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 10-18-1854; 26-187-1858. — ⁽¹⁰⁹⁴⁾ CLOEZ et CANNIZZARO. C. R. 32-62-1851. — ⁽¹⁰⁹⁵⁾ CLAUS et HENN. An. Chem. Pharm. Lieb. 179-120-1875. — ⁽¹⁰⁹⁶⁾ G. BOUCHARDAT. B. Soc. Ch. 41-535-1869. — ⁽¹⁰⁹⁷⁾ CLAUS et SCIPPEL. Ber. Chem. Gesell. 3-255-1874. — ⁽¹⁰⁹⁸⁾ NENCKI. J. prakt. Chem. (2)-47-237-1878. — ⁽¹⁰⁹⁹⁾ BYK. J. prakt. Chem. (2)-20-328-1879. — ⁽¹¹⁰⁰⁾ DRECHSEL. J. prakt. Chem. (2)-41-284-1875; 13-350-1876. — ⁽¹¹⁰¹⁾ GAY

étendus et donne un grand nombre de sels dans le détail desquels nous ne pouvons entrer [Gabriel, Claus et Lindhorst, Zimmermann, Cech et Dehmel, Mulder⁽¹¹⁰¹⁻¹¹⁰⁸⁾].

A la mélamine, correspond un isomère dont les propriétés basiques sont moins prononcées que les siennes, mais qui possèdent les mêmes réactions générales; c'est la *poliène* qui s'obtient en chauffant le sulfocyanate d'ammonium (Liebig)⁽¹¹⁰⁶⁾. (Knapp, Wöhler)⁽¹¹⁰⁷⁻¹¹⁰⁸⁾.

CHLORURE DE CYANOGENÈ GAZEUX CAzCl = 61,49 (C : 49,51 ; Az : 22,83 ; Cl : 57,66)

On a décrit un chlorure de cyanogène gazeux qui se formerait dans l'action du chlore sur le cyanure de mercure dans certaines conditions [Serullas⁽¹¹⁰⁹⁾, Wœhler⁽¹¹¹⁰⁾, Cahours et Cloëz⁽¹¹¹¹⁾]; dans l'action du chlore sur l'acide cyanhydrique (Gay-Lussac)⁽¹¹¹²⁾ ou sur le cyanure de potassium (Langlois)⁽¹¹¹³⁾. [Berthollet, Cloëz, Klein, Martius⁽¹¹¹⁴⁻¹¹¹⁷⁾].

Ce chlorure de cyanogène est un corps gazeux à la température ordinaire, incolore, vénéneux, d'une odeur insupportable, excitant fortement la toux; de densité 2,124 par rapport à l'air, se condensant entre -12° et -15° ou à 0° sous 4 atmosphères de pression en un liquide incolore, qui cristallise à -18° en longues aiguilles prismatiques transparentes. Abandonné en tube scellé, il finit par se convertir en chlorure solide polymère $C^3Az^3Cl^3$. L'eau à 20° dissout 25 fois son volume de chlorure de cyanogène gazeux, l'éther en dissout 50 fois et l'alcool 100 fois son volume. La solution aqueuse se décompose peu à peu; elle ne rougit pas le tournesol et ne précipite pas le nitrate d'argent. Le chlorure de cyanogène gazeux est absorbé par la potasse avec production de chlorure et de cyanate de potassium, qui, à son tour, se transforme en carbonate de potassium et ammoniaque. Avec l'ammoniaque, il donne un mélange de cyanamide et de chlorure d'ammonium (Cloëz et Cannizzaro). Les ammoniaques composées fournissent une réaction analogue.

Un courant de chlorure de cyanogène gazeux, passant sur du potassium chauffé, donne du chlorure et du cyanure de potassium; avec l'antimoine, on obtient dans les mêmes conditions du chlorure d'antimoine et du cyanogène. La solution alcoolique de chlorure de cyanogène se décompose après quelques jours en acide chlorhydrique, chlorhydrate d'ammonium, carbonate et carbamate d'éthyle. Les alcools méthylique et amylique donnent lieu à des réactions semblables. Enfin, le chlorure de

RIEL. Ber. Chem. Gesell., 8-1165-1875. — ⁽¹¹⁰²⁾ CLAUD et LINDHORST. Ber. Chem. Gesell. 9-1915-1876. — ⁽¹¹⁰³⁾ ZIMMERMANN. Ber. Chem. Gesell. 4-288-1874. — ⁽¹¹⁰⁴⁾ CECH et DEHMEI. Ber. Chem. Gesell. 12-249-1878. — ⁽¹¹⁰⁵⁾ MULDER. Ber. Chem. Gesell. 7-1631-1874. — ⁽¹¹⁰⁶⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 10-10-1834; 53-330-1845; 58-248-1846. — ⁽¹¹⁰⁷⁾ KNAPP, An. Chem. Pharm. Lieb. 21-242-1837. — ⁽¹¹⁰⁸⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 61-367-1849; 63-90-1849. — ⁽¹¹⁰⁹⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. 35-291-337-1827; An. Ph. Chem. Pogg. 21-493-1831. — ⁽¹¹¹⁰⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 73-219-1850. — ⁽¹¹¹¹⁾ CAHOUS et CLOËZ. C. R. 38-354-1854; An. Ch. Pharm. Lieb. 90-97-1854. — ⁽¹¹¹²⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. 95-200-1815. — ⁽¹¹¹³⁾ LANGLOIS. An. Ch. Ph. (3)-61-481-1861. — ⁽¹¹¹⁴⁾ BERTHOLLET. An. Ch. Ph. 1-35-1789. — ⁽¹¹¹⁵⁾ CLOËZ. C. R. 44-482-1857. — ⁽¹¹¹⁶⁾ KLEIN. An. Chem. Pharm.

cyanogène se combinerait aux chlorures de bore, de titane, d'antimoine et de fer, au cyanure d'éthyle et à l'acide cyanhydrique pour donner des composés définis [Wœhler⁽¹¹¹⁰⁾, Klein⁽¹¹¹⁶⁾, Martius⁽¹¹¹⁷⁾].

CHLORURE DE CYANOGENÈ LIQUIDE $CAzCl$

Ce composé se forme quand on traite le chlorhydrate de cyanogène par l'oxyde rouge de mercure ou par l'action du chlore sur le cyanure de mercure sec dans des conditions déterminées. Ce chlorure de cyanogène constitue un liquide limpide, irritant fortement les yeux et la muqueuse bronchique, plus dense que l'eau, bouillant à 15°,5 [Würtz⁽¹¹¹⁸⁾, Salet⁽¹¹¹⁹⁾], se prenant à -5° en une masse solide cristalline, formée de longues lames transparentes; sa vapeur est incombustible.

Ce corps est soluble dans l'eau; cette solution ne précipite pas l'azotate d'argent. A l'état pur, le chlorure de cyanogène liquide se conserve longtemps en tube scellé sans se polymériser; s'il renferme un petit excès de chlore, il se transforme rapidement en polymère solide. Sa densité de vapeur est de 2,15 par rapport à l'air (Salet)⁽¹¹¹⁹⁾. Les réactions chimiques de ce corps sont les mêmes que celles du chlorure gazeux.

Le chlore, passant dans l'acide cyanhydrique, fournit, par distillation, un liquide très volatil, limpide, fumant à l'air, d'odeur irritante, bouillant à 20°, que Würtz⁽¹¹¹⁸⁾ a appelé *chlorhydrate de cyanogène* et qui possède la formule $(CAzCl)^2.HCAz$.

Le chlorure de cyanogène liquide a été étudié par Dreichsel, Berthelot, Friedel et Crafts, Pellizani et Tivoli, Berlinerblau, Haller, Haller et Held, Ciamician et Dennstedt, Weith, Regnault, Traube⁽¹¹²⁰⁻¹¹⁵⁰⁾. L'identité de propriétés chimiques et de formule des deux chlorures de cyanogène gazeux et liquide a fait énoncer l'idée que ces deux corps étaient identiques et a fait mettre en doute l'existence du chlorure gazeux qui ne serait que du chlorure liquide réduit en vapeur.

CHLORURE DE CYANOGENÈ SOLIDE $C^3Az^3Cl^3$

Ce corps a été découvert, en 1827, par Serullas⁽¹¹⁵¹⁾ et étudié par Liebig⁽¹¹⁵²⁾. On peut l'obtenir par les réactions suivantes: 1° en faisant agir un excès de chlore sur de l'acide cyanhydrique ou sur du cyanure de mercure au soleil [Persoz, Gautier, Claesson⁽¹¹⁵³⁻¹¹⁵⁴⁾]; 2° en décomposant

Lieb. 74-85-1850. — ⁽¹¹¹⁷⁾ MARTIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 109-79-1859. — ⁽¹¹¹⁸⁾ WÜRTZ. C. R. 24-456-1847; J. de Pharm. (5)-20-14. — ⁽¹¹¹⁹⁾ SALET. C. R. 60-555-1865; B. Soc. Ch. (2)-4-105-1865. — ⁽¹¹²⁰⁾ DREICHSEL. J. prakt. Chem. (2)-8-327-1873. — ⁽¹¹²¹⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 16-223-1871. — ⁽¹¹²²⁾ FRIEDEL et CRAFTS. B. Soc. Ch. 29-2-1878. — ⁽¹¹²³⁾ PELLIZANI et TIVOLI. Att. Ac. Lincei 1-152-1892. — ⁽¹¹²⁴⁾ BERLINERBLAU. J. prakt. Chem. (2)-30-97-1884. — ⁽¹¹²⁵⁾ HALLER. C. R. 94-869-1882. — ⁽¹¹²⁶⁾ HALLER et HELD. C. R. 95-142-1882. — ⁽¹¹²⁷⁾ CIAMICIAN et DENNSTEDT. Ber. Chem. Gesell. 18-64. — ⁽¹¹²⁸⁾ WEITH. Ber. Chem. Gesell. 7-1745-1874. — ⁽¹¹²⁹⁾ REGNAULT. Jahresb. 65-67-1863. — ⁽¹¹³⁰⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. 18-462-1885. — ⁽¹¹³¹⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. 35-291-337-1827; 38-370. — ⁽¹¹³²⁾ LIEBIG. An. Ph. Chem. Pogg. 24-365-1852. — ⁽¹¹³³⁾ GAUTIER. B. Soc. Ch. 5-403-1866. — ⁽¹¹³⁴⁾ CLAESSON.

sant à chaud le sulfocyanate de potassium par le chlore sec (Liebig)⁽¹¹⁵²⁾; 3° en distillant de l'acide cyanurique ou du cyanurate d'éthyle avec du pentachlorure de phosphore [Beilstein, Ponomareff⁽¹¹⁵⁵⁻¹¹⁵⁶⁾]; 4° par l'action d'un excès de chlore sur le chlorhydrate de cyanogène de Würtz⁽¹¹⁵⁷⁾.

Le chlorure de cyanogène solide se présente en aiguilles blanches, brillantes, de densité 1,520, fondant à 140° en un liquide transparent et incolore, bouillant à 190°. Son odeur est très piquante surtout à chaud; elle rappelle celle du chlore et provoque la toux; sa saveur est légère et ressemble à son odeur. C'est un poison assez violent.

La densité de vapeur de ce chlorure de cyanogène est de 6,55 par rapport à l'air (Bineau)⁽¹¹⁵⁸⁾; ce corps se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les solutions aqueuses se décomposent surtout à chaud ou en présence des alcalis en donnant des acides cyanurique et chlorhydrique. Avec l'ammoniaque, il se fait de la chlorocyanamide.

Le chlorure de cyanogène donne, avec le potassium, du cyanure et du chlorure de potassium en produisant une réaction violente. Avec l'acide chlorhydrique aqueux, le chlorure cyanurique ne se transformerait en anhydride carbonique et ammoniac que quand il renferme du chlorhydrate d'acide cyanhydrique [Naumann et Vogt⁽¹¹⁵⁹⁾, Claesson⁽¹¹⁵⁴⁾]; avec l'acide iodhydrique à 60 pour 100, on obtient de l'iodure de cyanogène (Claesson)⁽¹¹⁵⁴⁾. [Liebig et Wöhler, Gay-Lussac, Sérullas, Bouïs, Stenhouse, Gerhardt, Senier, Fries⁽¹¹⁴⁰⁻¹¹⁴⁷⁾].

BROMURE DE CYANOGENÈ CAzBr = 106,0 (C : 11,52; Az : 15,24; Br : 75,44)

Ce bromure se prépare en faisant agir le brome sur le cyanure de mercure (Sérullas, Mitscherlich)⁽¹¹⁴⁸⁻¹¹⁴⁹⁾, sur l'acide cyanhydrique (Lœvig)⁽¹¹⁵⁰⁾ ou sur le cyanure de potassium.

Récemment sublimé, le bromure de cyanogène se présente en aiguilles qui se transforment en cubes incolores et transparents; son point de fusion est de 4°, suivant Lœvig⁽¹¹⁵⁰⁾, de 16°, suivant Sérullas⁽¹¹⁴⁸⁾, au-dessus de 40°, suivant Bineau⁽¹¹⁵¹⁾, ce qui tendrait à prouver qu'il existe plusieurs bromures de cyanogène isomériques. Mulder⁽¹¹⁵²⁾ a obtenu le point fixe de + 52° pour la fusion et de + 61°,5 pour l'ébullition sous 750 millim. La densité de vapeur de ce corps est de 3,607 par rapport à l'air (Bineau)⁽¹¹⁵¹⁾; il a une odeur piquante provoquant le

Ber. Chem. Gesell. **18** Ref. 497-1885; J. prakt. Chem. (2)-**34**-154-1886. — ⁽¹¹⁵⁵⁾ BEILSTEIN. An. Chem. Pharm. Lieb. **116**-357-1860. — ⁽¹¹⁵⁶⁾ PONOMAREFF. Ber. Chem. Gesell. **18**-3261-1885. — ⁽¹¹⁵⁷⁾ WÜRTZ. C. R. **24**-457-1847. — ⁽¹¹⁵⁸⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. **68**-424-1858; **70**-254-1859. — ⁽¹¹⁵⁹⁾ NAUMANN et VOGT. Ber. Chem. Gesell. **3**-523. — ⁽¹¹⁴⁰⁾ LIEBIG et WENLER. An. Ph. Chem. Pogg. **20**-369-1850; **34**-604-1855. — ⁽¹¹⁴¹⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. **95**-900. — ⁽¹¹⁴²⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. **35**-500-1827; **38**-391-1828. — ⁽¹¹⁴³⁾ BOUÏS. An. Ch. Ph. (5)-**20**-446-1847. — ⁽¹¹⁴⁴⁾ STENHOUSE. An. Chem. Pharm. Lieb. **33**-92-1840. — ⁽¹¹⁴⁵⁾ GERHARDT. Chimie organique **1**-561. — ⁽¹¹⁴⁶⁾ SENIER. Ber. Chem. Gesell. **19**-510. — ⁽¹¹⁴⁷⁾ FRIES. Ber. Chem. Gesell. **19**-242-2055-1884. — ⁽¹¹⁴⁸⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. **34**-100-1827; **35**-294-1827; **38**-574-1828. — ⁽¹¹⁴⁹⁾ MITSCHERLICH. Lehrb. d. Chem. — ⁽¹¹⁵⁰⁾ LÆWIG. Das Brom u. sein chemisches Verhalten. Heidelberg. 60-1829. — ⁽¹¹⁵¹⁾ BINEAU. An. Ch. Ph. **68**-424-

[A. HÉBERT.]

larmoiement, une saveur très amère; il est assez fortement toxique. Il est soluble dans l'eau et l'alcool et forme, avec l'eau, un hydrate un peu moins fusible que le corps anhydre.

Le bromure de cyanogène se dissout sans altération dans les acides minéraux concentrés; avec les alcalis caustiques, il donne du bromure, du bromate et du cyanate qui, à son tour, se décompose en gaz carbonique et ammoniacque; avec l'ammoniacque, il se fait un mélange de bromure d'ammonium et de cyanamide; avec l'acide sulfureux, il se forme des acides bromhydrique, cyanhydrique et sulfurique. Par une évaporation rapide, la solution aqueuse de bromure de cyanogène se transforme en anhydride carbonique et bromure d'ammonium. Le bromure de cyanogène cède, à chaud, son brome à l'antimoine ou au phosphore; en solution aqueuse, il est décomposé par le mercure avec formation de bromure mercurique et de cyanogène libre [Sérullas, Mitscherlich, Læwig, Bincau, Mulder, Langlois, Berthelot, Drechsel, Cahours^(1148 à 1150)].

A l'état pur, le bromure de cyanogène ne se polymérise pas, tandis qu'en présence d'un excès de brome il se transforme en une masse amorphe et jaunâtre (Mulder)⁽¹¹⁵²⁾. On obtient encore un polymère en traitant le cyanure d'argent ou l'acide cyanhydrique par le brome en solution étherée (Ponomareff)⁽¹¹⁵⁷⁾.

IODURE DE CYANOGENÈ $\text{CAzI} = 152,89$ (C : 7,84; Az : 9,18; I : 82,98)

Ce composé s'obtient en chauffant ensemble de l'iode et du cyanure de mercure (Sérullas)⁽¹¹⁵⁸⁾, ou du cyanure d'argent (Wöhler)⁽¹¹⁵⁹⁾, ou du cyanure de potassium [Mitscherlich⁽¹¹⁴⁹⁾, Liebig⁽¹¹⁶⁰⁾, Langlois⁽¹¹⁶¹⁾]. L'iode du commerce renferme quelquefois de l'iodure de cyanogène (Scanlau, Klobach)⁽¹¹⁶²⁻¹¹⁶³⁾.

L'iodure de cyanogène cristallise par sublimation en fines et longues aiguilles groupées en forme de barbes de plumes ou de flocons neigeux dans l'eau ou l'alcool aqueux, en tables à quatre pans dans l'alcool ou l'éther. Il est plus dense que l'acide sulfurique concentré; son odeur est pénétrante et excite le larmolement; il est très vénéneux. Sa saveur est très âcre. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les essences; sa solution aqueuse ne précipite pas les sels de cuivre, fer, zinc, plomb, argent, or, platine, elle ne rougit pas le tournesol et ne bleuit pas l'amidon.

L'iodure de cyanogène bout au-dessus de 100° et émet des vapeurs à la température ordinaire; il distille sans se décomposer. Les vapeurs

1858. — ⁽¹¹⁵²⁾ MULDER. Rec. Pays-Bas 4-151-1885; 5-65-85-1886. — ⁽¹¹⁵³⁾ LANGLOIS. An. Ch. Ph. (3)-61-482-1861. — ⁽¹¹⁵⁴⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 16-223-1871. — ⁽¹¹⁵⁵⁾ DRECHSEL. J. prakt. Chem. (2)-8-327-1875. — ⁽¹¹⁵⁶⁾ CAHOUS. C. R. 81-1163-1875. — ⁽¹¹⁵⁷⁾ PONOMAREFF. Ber. Chem. Gesell. 18-3261-1885. — ⁽¹¹⁵⁸⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. 27-184-1824; 29-184-1825; 34-100-1827; 35-293-344-1827. — ⁽¹¹⁵⁹⁾ WÖHLER. An. Ph. Gilbert 69-281. — ⁽¹¹⁶⁰⁾ LIEBIG. Chimie organique 1-170. — ⁽¹¹⁶¹⁾ LANGLOIS. An. Ch. Ph. (3)-60-220. — ⁽¹¹⁶²⁾ SCANLAU. Mém. Chem. Soc. 3-521. — ⁽¹¹⁶³⁾ KLOBACH. Ar. f. Pharm. (2)-60-54. — ⁽¹¹⁶⁴⁾ HERZOG. Ar. d'or

passant dans un tube chauffé au rouge, se détruisent avec production de vapeurs violettes d'iode. L'iodure de cyanogène est décomposé lentement par l'acide sulfurique concentré (Herzog)⁽¹¹⁶⁴⁾; les acides azotique et chlorhydrique le dissolvent à froid sans l'altérer. L'acide sulfureux hydraté donne lieu à une production d'acides cyanhydrique, iodhydrique et sulfurique; avec l'hydrogène sulfuré, ce dernier acide est remplacé par du soufre dans les produits de la décomposition. Si l'hydrogène sulfuré est sec, il se forme de l'acide cyanhydrique et un iodure de soufre noir. L'acide iodhydrique, avec l'iodure de cyanogène, donne naissance à de l'acide cyanhydrique et à de l'iode (A. Gautier). Les alcalis transforment l'iodure de cyanogène en cyanure, iodure et iodate alcalins; l'ammoniaque donne de la cyanamide et de l'iodure d'ammonium; le mercure dégage du cyanogène et précipite de l'iodure de mercure. Le phosphore donne une réaction violente avec formation d'iodure de phosphore et de cyanogène [Wöhler⁽¹¹⁶⁵⁾, van Dyk⁽¹¹⁶⁵⁾]; l'antimoine agit d'une façon analogue; enfin le chlore sec est sans action [Davy, F. Meyer, Berthelot, Huebner et Frerichs, Calmels, Ponomareff, Claesson, Linnemann, Strécker, E. v. Meyer, Meincke^(1166 à 1176)].

Le chlorure de cyanogène solide, sous l'action de l'acide iodhydrique, donne naissance à un iodure de cyanogène polymérisé $C^5Az^3I^2$, poudre d'un brun foncé, insoluble dans tous les dissolvants, se décomposant entre 200 et 300° en iode et paracyanogène, donnant à la sublimation de petites quantités de *chloriodure de cyanogène* $C^5Az^3ClI^2$ (P. Claesson)⁽¹¹⁷²⁾.

ACIDE CYANIQUE $CAzOH = 43,05$ (C : 27,87; Az : 52,61; O : 57,16; H : 2,36)

Ce corps a été entrevu par Vauquelin en 1818, obtenu par Wöhler⁽¹¹⁷⁷⁾ en 1822 et étudié par Wöhler et Liebig⁽¹¹⁷⁸⁻¹¹⁷⁹⁾, qui firent l'histoire de ses transformations, de ses isoméries et de ses sels; Würtz et Cloëz étudièrent ses éthers.

Pour le préparer, on distille l'acide cyanurique qui se détriplice en acide cyanique (Wöhler)⁽¹¹⁷⁷⁾. Il s'en forme en calcinant les cyanures alcalins à l'air ou en présence d'un oxydant comme l'oxyde de cuivre, de plomb, le bioxyde de manganèse; en faisant agir le cyanogène sur les hydrates ou les carbonates alcalins et alcalino-terreux (Gay-Lussac)⁽¹¹⁸⁰⁾; en distillant l'urée sur l'anhydride phosphorique [Liebig, Weltzien⁽¹¹⁸¹⁾]; en distillant la xanthamide (Debus); par l'action de la chaleur sur l'urate de mercure ou sur un mélange d'acides urique et sulfurique et de peroxyde de manganèse (Wöhler)⁽¹¹⁷⁷⁾.

Pharm. (2)-61-129; Jahresb. 354-1850. — ⁽¹¹⁶⁵⁾ VAN DYCK. Répert. de Pharm. 21-223-1825. — ⁽¹¹⁶⁶⁾ DAVY. An. Ph. Gilbert 54-384-1816) — ⁽¹¹⁶⁷⁾ F. MEYER. Af. f. Pharm. (2)-51-29. — ⁽¹¹⁶⁸⁾ BERTHELOT. B. Soc. Ch. 16-223-1871; An. Ch. Ph. (5)-5-433-1874. — ⁽¹¹⁶⁹⁾ HUEBNER et FRERICHS. Ber. Chem. Gesell. 10-776-1877. — ⁽¹¹⁷⁰⁾ CALMELS. C. R. 99-239-1884; B. Soc. Ch. 43-82. — ⁽¹¹⁷¹⁾ PONOMAREFF. B. Soc. Ch. (2)-41-315-1884. — ⁽¹¹⁷²⁾ CLAESSION. Ber. Chem. Gesell. 18-497-1885; J. prakt. Chem. (2)-34-157-1886. — ⁽¹¹⁷³⁾ LINNEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 120-36-1861. — ⁽¹¹⁷⁴⁾ STRECKER. An. Chem. Pharm. Lieb. 148-95-1868. — ⁽¹¹⁷⁵⁾ E. v. MEYER. J. prakt. Chem. (2)-36-298-1887. — ⁽¹¹⁷⁶⁾ MEINCKE. Z. anal. Chem. 2-157-168-1863.

[A. HÉBERT.]

L'instabilité des solutions d'acide cyanique ne permet pas de l'extraire de ses sels. L'acide cyanique est un liquide incolore, d'odeur vive et acide; sa vapeur irrite les yeux; c'est un vésicant douloureux pour la peau. Densité à 0° : 1,440. il est soluble dans l'eau; cette solution rougit le tournesol et se décompose bientôt en gaz carbonique et ammoniaque. L'acide cyanique est soluble dans l'éther anhydre dans lequel il se conserve; il est soluble aussi dans l'alcool avec lequel il se combine (Liebig et Wöhler)⁽¹¹⁷⁹⁾; il en est de même avec les alcools méthylique et amylique. L'acide cyanique libre se transforme rapidement au-dessus de 0° en cyamélide avec dégagement de chaleur et de lumière.

L'hydrogène naissant le transforme en formiamide CHO.AzH^2 (Basarow)⁽¹¹⁸²⁾. L'acide sulfurique donne, avec l'acide cyanique du gaz carbonique et du sulfate d'ammoniaque, l'acide hypochloreux, du gaz carbonique et de l'azote [Baeyer, Brünning, Michler, Troost et Hautefeuille, Melins, Traube, Berthelot, Lemoult, Kolbe, Clemm^(1185 à 1192)].

GÉNÉRALITÉS SUR LES CYANATES. — L'acide cyanique est monoatomique et monobasique; il a comme polymères les acides fulminurique, dicyanique, cyanurique, fulminique, cyanilique et la cyamélide.

L'acide cyanique et ses dérivés métalliques ou alcooliques $\text{O}=\text{C}=\text{AzH}$ ne renferment pas le groupe cyanogène $\text{C}\equiv\text{Az}$, d'après leurs réactions qui font envisager l'acide cyanique comme la carbimide $\text{O}=\text{C}=\text{AzH}$, tandis que les éthers cyaniques de Cloëz⁽¹¹⁹³⁾ $\text{Az}\equiv\text{C}-\text{OR}$ le renferment. Ces derniers sont les cyanates proprement dits, les autres sont les isocyanates (Hofmann)⁽¹¹⁹⁴⁾. Les sels métalliques de l'acide cyanique sont le plus souvent solubles; ceux de plomb, de cuivre, de mercurusum, d'argent sont peu solubles. Traités par les acides étendus, les cyanates donnent de l'acide cyanique qui se transforme en acide carbonique et ammoniaque; les acides sans eau (chlorhydrique, oxalique) donnent de la cyamélide. La plupart des cyanates secs, sauf ceux d'argent, de mercure et de cuivre, sont assez stables et peuvent être chauffés au rouge sans décomposition; en présence d'eau, ils donnent la décomposition :



La plupart subissent avec le temps une transformation isomérique. Les cyanates solubles donnent, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc très soluble dans l'ammoniaque et l'acide nitrique dilué, un précipité

—⁽¹¹⁷⁷⁾ WÖHLER. An. Pl. Gilbert **71**-95-1822; **73**-157-1823; An. Ph. Chem. Pogg. **1**-117-1824; **5**-585-1825; **15**-619-1829; **20**-569-1850. —⁽¹¹⁷⁸⁾ LIEBIG. J. Chem. Ph. Schweig. **48**-576-1826; An. Chem. Pharm. Lieb. **41**-289-1842. —⁽¹¹⁷⁹⁾ LIEBIG et WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **20**-569-1850. —⁽¹¹⁸¹⁾ WELTZEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **115**-219-1860; An. Ch. Ph. (5) **54**-318-1858. —⁽¹¹⁸²⁾ BASAROW. Ber. Chem. Gesell. **4**-400-1871. —⁽¹¹⁸⁵⁾ BAEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. **114**-156-1860; An. Ch. Ph. **59**-473-1860. —⁽¹¹⁸⁶⁾ BRÜNNING. An. Chem. Pharm. Lieb. **104**-198-1858. —⁽¹¹⁸⁵⁾ MICHLER. Ber. Chem. Gesell. **9**-715-1876. —⁽¹¹⁹⁰⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. **69**-48-202-1869. —⁽¹¹⁸⁷⁾ MELINS. Ber. Chem. Gesell. **3**-759-1870. —⁽¹¹⁸⁸⁾ TRAUBE. Ber. Chem. Gesell. **22**-1572-1889. —⁽¹¹⁸⁹⁾ BERTHELOT. C. R. **123**-557-1896; An. Ch. Ph. (7)-**11**-145-1897. —⁽¹¹⁹⁰⁾ LEMOULT. An. Ch. Ph. (7)-**16**-558-1899. —⁽¹¹⁹¹⁾ KOLBE. An. Chem. Pharm. Lieb. **64**-237-1847. —⁽¹¹⁹²⁾ CLEMM. An. Chem. Pharm. Lieb. **46**-582-1845. —⁽¹¹⁹³⁾ CLOËZ. Thèse Faculté Sciences. Paris, août 1866. —⁽¹¹⁹⁴⁾ HOFMANN.

brun verdâtre avec le nitrate de cuivre, et jaune brunâtre avec le chlorure d'or.

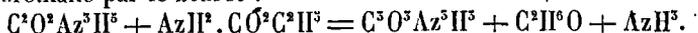
Acide dicyanique. — Ce composé serait formé par la condensation de deux molécules d'acide cyanique; on en aurait isolé des dérivés (Hofmann, Snape, Frenzel) ^(1106 à 1197).

ACIDE CYANURIQUE $C^5Az^5O^5H^5 + 2H^2O$.

Cet acide, découvert par Scheele ⁽¹¹⁰⁸⁾, fut retrouvé en 1818 par Sérullas ⁽¹¹⁹⁹⁾ et reproduit en 1829 par Wœhler ⁽¹²⁰⁰⁾. L'étude de ses sels minéraux est due à Liebig et Wœhler ⁽¹²⁰¹⁻¹²⁰²⁾; celle de ses éthers à Würtz ⁽¹²⁰³⁾.

On peut l'obtenir par distillation sèche de l'urée [Wœhler ⁽¹²⁰⁰⁾, de Vry ⁽¹²⁰⁴⁾, Würtz ⁽¹²⁰³⁾], ou en décomposant le bromure cyanurique $(CAzBr)^3$ par l'eau sous pression [Sérullas ⁽¹¹⁹⁹⁾, Merz et Weith ⁽¹²⁰⁵⁾, Gattermann et Rosolyo ⁽¹²⁰⁶⁾]. Il se produit encore par la distillation sèche de l'acide urique (Scheele ⁽¹¹⁰⁸⁾), par l'action de l'acide hypochloreux sur l'acide cyanhydrique (Balard), par l'action des alcalis sur le chlorure de cyanogène solide (Sérullas ⁽¹¹⁹⁹⁾), de l'acide sulfurique sur la mellamine, l'ammélide, l'amméline et de l'acide chlorhydrique sur le mellonure de potassium (Liebig) ⁽¹²⁰¹⁾, dans la déshydratation de l'urée par l'acide phosphorique (Weltzien) ⁽¹²⁰⁷⁾; par l'action de l'acide sulfurique sur la cyamélide (Weltzien) ⁽¹²⁰⁷⁾; dans le traitement du chlorure cyanurique $(CAzCl)^3$ sur les alcools méthylique, éthylique, amylique et sur le phénol (Claesson) ⁽¹²⁰⁸⁾; dans l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur les mellamines simples et substituées (Hofmann) ⁽¹²⁰⁹⁾; dans la distillation de diverses uréthanes (Haller, Arth) ⁽¹²¹⁰⁻¹²¹¹⁾; enfin, dans la décomposition de l'acide fulminique en solution étherée (Scholvien) ⁽¹²¹²⁾.

Bamberger ⁽¹²¹³⁾ a réalisé la synthèse de l'acide cyanurique en traitant l'uréthane par le biuret :



L'acide cyanurique, préparé par une des méthodes indiquées plus haut, contient deux molécules d'eau de cristallisation qu'il abandonne à l'air en s'effleurissant; ces cristaux sont des prismes obliques à base

- Ber. Chem. Gesell. **18**-2795-1885. — ⁽¹¹⁰⁶⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. **18**-764-1885. — ⁽¹¹⁹⁹⁾ SÉRULLAS. Thèse de Göttingen 14-1888. — ⁽¹¹⁹⁷⁾ FRENZEL. Thèse de Berlin 15-1888. — ⁽¹¹⁹⁸⁾ SCHEELÉ. Opuscula **2**-77. — ⁽¹¹⁹⁹⁾ SÉRULLAS. An. Ch. Ph. **38**-379-1828. — ⁽¹²⁰⁰⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **15**-622-1828; An. Chem. Pharm. Lieb. **61**-244-1847. — ⁽¹²⁰¹⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. **10**-1-1834; **15**-619-1835; **26**-121-145-1858; An. Ch. Ph. (3)-**45**-358-1855. — ⁽¹²⁰²⁾ LIEBIG et WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **20**-369-1832. — ⁽¹²⁰³⁾ WÜRTZ. C. R. **24**-456-1847. — ⁽¹²⁰⁴⁾ DE VRY. An. Chem. Pharm. Lieb. **61**-249-1847. — ⁽¹²⁰⁵⁾ MERZ et WEITH. Ber. Chem. Gesell. **16**-2894-1883. — ⁽¹²⁰⁶⁾ GATTERMANN et ROSOLYMO. Ber. Chem. Gesell. **23**-1192-. — ⁽¹²⁰⁷⁾ WELTZIEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **132**-219-224-1864. — ⁽¹²⁰⁸⁾ CLAESSON. Ber. Chem. Gesell. **18** Ref. 497-1885. — ⁽¹²⁰⁹⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. **18**-2755-1885. — ⁽¹²¹⁰⁾ HALLER. C. R. **92**-1513-1881; **94**-869-1882. — ⁽¹²¹¹⁾ ARTH. G. R. **94**-872-1882; **102**-977-1886. — ⁽¹²¹²⁾ SCHOLVIEN. J. prakt. Chem. (2)-**32**-461-1885. — ⁽¹²¹³⁾ BAMBERGER. Ber. Chem. Gesell. **23**-1856-1890. — ⁽¹²¹⁴⁾ SCHUBUS. Jahresh. 375-1854.

rhombe (Schabus)⁽¹²¹⁴⁾. Le refroidissement d'une solution d'acide cyanurique dans les acides azotique ou chlorhydrique concentrés et bouillants donne des cristaux exempts d'eau de cristallisation en forme d'octaèdres à base carrée. L'acide cyanurique est incolore et inodore; sa saveur est légèrement acide. Il se dissout dans 40 parties d'eau froide et dans l'alcool bouillant; il est soluble aussi dans les acides minéraux concentrés d'où l'eau le reprécipite. Une longue ébullition avec les acides concentrés le transforme en gaz carbonique et ammoniaque. Chauffé vers 360°, l'acide cyanurique se volatilise et se transforme en acide cyanique. Le perchlorure de phosphore le change en chlorure de cyanogène solide (Beilstein); il donne un précipité violet dans les solutions de cuivre ammoniacales. Il est peu soluble dans un excès de soude concentrée (Hofmann)⁽¹²¹⁵⁾ [Chevalier et Lassaigne, Herzig, Senier, Keferstein, Troost et Hautefeuille, Schröder, Lemoult, Berthelot, Schiff, Hartley^(1216 à 1224)].

GÉNÉRALITÉS SUR LES CYANURATES. — L'acide cyanurique, étant à la fois triatomique et tribasique, on peut obtenir trois classes de sels mono, di et trimétalliques : $C^3Az^3O^3M^3$ $C^3Az^3O^3M^2H$ $C^3Az^3O^3MH^3$.

Ils sont presque tous peu solubles dans l'eau, et l'acide cyanurique peut en être précipité par les acides forts. Ces sels s'obtiennent en général en traitant l'acide par la base à combiner. Ils fondent par la chaleur et se transforment en cyanates en dégageant de l'acide cyanique, du cyanate d'ammonium et de l'azote. Ils donnent, avec le perchlorure de phosphore, du chlorure de cyanogène gazeux (Beilstein). L'acide cyanurique peut également se combiner aux alcools pour donner des éthers comparables à ceux de l'acide cyanique.

Acide cyanilique $C^3Az^3H^3O^5 + 2H^2O$. — Cet acide a été obtenu, en 1834, par Liebig⁽¹²²⁵⁾ en faisant bouillir l'hydromellon avec l'acide nitrique. Il se présente en prismes obliques, rhomboïdaux, efflorescents, plus solubles dans l'eau que l'acide cyanurique. La solution sulfurique concentré, traitée par l'eau, donne de l'acide cyanurique ordinaire; la distillation transforme l'acide cyanilique en acide cyanique.

La solution ammoniacale, avec le nitrate d'argent, donne le cyanilate monoargentique $C^3Az^3O^3H^3Ag$; le cyanilate de potasse donne, avec le nitrate d'argent, un cyanilate et un cyanurate diargentiques. Les cyanilates alcalins et alcalino-terreux redonnent l'acide cyanilique libre quand on les décompose par les acides forts.

Cyamélide $(CAzOH)^n$. — Ce corps constitue une forme dans laquelle se métamorphose l'acide cyanurique libre par distillation, ou même à froid après un certain temps. On l'obtient encore en broyant

— ⁽¹²¹⁵⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 3-769-1870. — ⁽¹²¹⁶⁾ CHEVALIER et LASSAIGNE. An. Ch. Ph. (2)-13-155-1820. — ⁽¹²¹⁷⁾ SENIER. Ber. Chem. Gesell. 19-1646-2022-1880. — ⁽¹²¹⁸⁾ KEFERSTEIN. Jahresb. 456-1856. — ⁽¹²¹⁹⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 69-48-202-1860. — ⁽¹²²⁰⁾ SCHRÖDER. Ber. Chem. Gesell. 13-1072-1880. — ⁽¹²²¹⁾ LEMOULT. An. Ch. Ph. (7)-16-338-1899. — ⁽¹²²²⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (7)-11-145-1897. — ⁽¹²²³⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 291-376-1896. — ⁽¹²²⁴⁾ HARTLEY. Chem. Centr. Bl. (1)-784-1899. — ⁽¹²²⁵⁾ LIE-

divers cyanates, tels que le cyanate de potassium, avec les acides nitrique, sulfurique fumant, oxalique, tartrique cristallisé, oxalique, acétique concentré. La cyamélide se présente sous forme d'une substance blanche, amorphe, inodore, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides étendus. Par distillation, elle donne l'acide cyanique; elle se dissout dans les alcalis en donnant des cyanurates, dans l'acide sulfurique concentré d'où l'eau la reprécipite. Si l'on chauffe la solution sulfurique, il se produit de l'acide carbonique et du sulfate d'ammonium et l'eau n'y donne plus de précipité, mais après quelques semaines, la liqueur se remplit de cristaux d'acide cyanurique (Liebig, Weltzien) ⁽¹²²⁶⁻¹²²⁷⁾. L'ébullition, avec les acides chlorhydrique et nitrique, n'altère pas la cyamélide.

Mulder ⁽¹²²⁸⁾, considérant que la cyamélide se dédouble en donnant des acides cyanurique et cyanique, a proposé de la considérer comme un produit d'addition de ces deux substances.

Il existe encore comme polymères de l'acide cyanique les *acides fulminique* et *fulminurique*; mais ces corps présentent une constitution nettement différente qui les rattache d'une façon complète à la chimie organique.

Monosulfure de cyanogène (CAz)²S. — Ce composé s'obtient en versant une solution éthérée d'iode de cyanogène sur du sulfocyanate d'argent : CAzSAg + CAzI = (CAz)²S + AgI; ou en traitant le cyanure de mercure par le chlorure de soufre. Il s'en forme aussi, en même temps que du trisulfure (voir plus loin) dans l'action du cyanure d'argent sur une solution sulfocarbonique de chlorure de soufre.

Ce sulfure de cyanogène cristallise en tables rhomboïdales, fondant à 60°, se sublimant déjà à partir de 50°-40°; son odeur rappelle celle de l'iode de cyanogène; il est soluble dans l'eau, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, le benzène, l'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique le décompose; l'iode de potassium donne un précipité d'iode, le cyanure de potassium un dégagement d'acide cyanhydrique. L'hydrogène sulfuré, le sulfure de potassium, l'hydrogène naissant le transforment en acides cyanhydrique et sulfocyanique; la potasse alcoolique le décompose en cyanate et sulfocyanate : (CAz)²S + 2KOH = CAzSK + CAzOK + H²O. Enfin le sulfure de cyanogène en solution éthérée se combine à l'ammoniac (Lassaigne, Linnemann, Schneider) ⁽¹²²⁹⁻¹²³¹⁾.

Trisulfure de cyanogène (CAz)²S³ ou (CAz)³S². — On a vu plus haut la préparation de ce corps en même temps que celle du monosulfure qui s'en sépare par sublimation. Le résidu non volatil, qui constitue le trisulfure, est une poudre cristalline, jaune foncé, insoluble dans le sulfure de carbone. On a admis qu'il se faisait d'abord un *disulfure* qui se scindait ensuite en mono et trisulfure.

116. An. Chem. Pharm. Lieb. 10-32-1854. — ⁽¹²²⁶⁾ LIEBIG. An. Ph. Chem. Pogg. 15-561-1829; 20-384-1830. — ⁽¹²²⁷⁾ WELTZIEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 132-224-1864. — ⁽¹²²⁸⁾ MULDER. Rec. Pays-Bas 6-199-1887. — ⁽¹²²⁹⁾ LASSAIGNE. An. Gh. Ph. (2)-39-197-1828. — ⁽¹²³⁰⁾ LINNEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 120-36-1861. — ⁽¹²³¹⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem.

Le trisulfure de cyanogène est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme; il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, soluble dans l'acide sulfurique concentré. L'acide azotique et l'eau régale le transforment en oxyde de carbone et acide sulfurique. Le trisulfure de cyanogène donne avec le potassium, du sulfure et du sulfocyanate de potassium; la potasse concentrée et bouillante le décompose. La distillation sèche fournit du sulfure de carbone, du soufre et une poudre jaune de formule C^oAz^{12} qui constitue l'*amide cyanurique* et qui, à température plus élevée, se décompose en cyanogène et azote [Lassaigne, Linnemann, Schneider, V. Meyer (¹²³⁰⁻¹²³³)].

ACIDE MONOSULFOCYANIQUE $CAzSH = CSAzH = 59,11$

(C: 20,30; Az: 23,75; S: 54,23; H: 1,72)

La constitution de cet acide peut être représentée par l'une des formules: $CAzSH$ et $CSAzH$ qui cadrent l'une et l'autre avec diverses réactions de ce composé, bien que la seconde de ces deux formules corresponde au plus grand nombre de cas.

Cet acide sulfocyanique a été entrevu par Winterl (1790), Buchholz (1798) et Rink (1804) (¹²³⁶), puis a été étudié par Porret (¹²³⁷) et par Berzélius (¹²³⁸), enfin par Wœhler, Liebig, Parnell, Wœlkel (¹²³⁹⁻¹²⁴²).

On le prépare en solution aqueuse en décomposant le sulfocyanate argentique ou mercurique délayé dans l'eau par l'hydrogène sulfuré; en décomposant le sulfocyanate barytique par l'acide sulfurique; ou en distillant le sulfocyanate de potassium avec un acide étendu (sulfurique, phosphorique, oxalique ou tartrique). L'acide sulfocyanique prend encore naissance en décomposant, par un acide, les sulfocyanates; dans la décomposition de l'acide thiosulfo-carbamique: $CS(AzH^2)(SH) = CSAzH + H^2S$; ou en exposant à l'air de l'acide cyanhydrique chargé d'hydrogène sulfuré [Porret (¹²³⁷), Berzélius (¹²³⁸)] ou en traitant ce même corps par le sulfhydrate d'ammonium (Liebig); dans l'action du sulfure de carbone sur l'ammoniaque ou l'amidure de sodium [Zeise, Beilstein et Geuther (¹²⁴³⁻¹²⁴⁴)] dans l'action du cyanogène sur le bisulfure de potassium (Wœhler); enfin, dans l'électrolyse du sulfhydrate d'ammonium (Millot) (¹²⁴⁵).

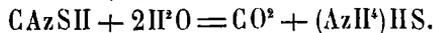
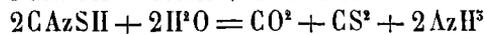
L'acide sulfocyanique anhydre s'obtient en traitant le sulfocyanate de mercure desséché par du gaz chlorhydrique ou sulfhydrique sec; l'acide

(2)-31-197-1885; 32-187-1885. — (¹²⁵²) v. MEYER. J. prakt. Chem. (2)-32-210-1885. — (¹²⁵³) LINNEMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 70-47-1840. — (¹²⁵⁴) VERNEUL. An. Ch. Ph. (6)-9-289-1886; B. Soc. Ch. (2)-41-18-1884. — (¹²⁵⁵) MUTHMANN et SCHNÖDER. Ber. Chem. Gesell. 33-1765. — (¹²⁵⁶) RINK. Neues allgem. J. de Chim. v. Gehlen 2-460. — (¹²⁵⁷) PORRET. Phil. Trans. 527-1814; An. Ph. Gilbert 53-184. — (¹²⁵⁸) BERZÉLIUS. J. Chem. Ph. Schweig. 31-42-1822. — (¹²⁵⁹) WÖHLER. An. Ph. Gilbert. 69-271; An. Ph. Chem. Pogg. 3-181. — (¹²⁶⁰) LIEBIG. An. Ph. Chem. Pogg. 15-548; An. Chem. Pharm. Lieb. 10-9-1854; 39-199-1841; 50-357-1844; 53-330-1845; 61-126-1847. — (¹²⁶¹) PARNELL. An. Chem. Pharm. Lieb. 39-198. — (¹²⁶²) WÖLKELE. An. Chem. Pharm. Lieb. 43-80-1842; An. Ph. Chem. Pogg. 58-135-1843; 61-353-1844; 62-106-607-1844. — (¹²⁶³) ZEISE. An. Chem. Pharm. Lieb. 47-36-1843. — (¹²⁶⁴) BEILSTEIN et GEUTHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 108-92-1858.

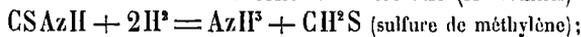
est condensé dans un récipient refroidi (Wœhler)⁽¹²⁵⁰⁾; la réaction peut devenir explosive [Hermès⁽¹²⁴⁶⁾, Claesson⁽¹²⁴⁷⁾].

L'acide sulfocyanique constitue un liquide incolore, se solidifiant à $-12^{\circ},5$ en prismes hexagonaux, légèrement jaunâtres; il bout à $102^{\circ},5$ d'après Vogel⁽¹²⁴⁸⁾, à 85° d'après Artus⁽¹²⁴⁹⁾. Son odeur est piquante, sa saveur très acide; il rougit le tournesol. Il se volatilise à l'air en laissant un résidu jaune (Hermès)⁽¹²⁴⁶⁾. Il se dissout dans l'eau; sa solution à 12,7 pour 100 présente à 17° la densité 1,040 et offre les caractères de l'acide anhydre. Elle n'agit comme poison ni sur les chiens, ni sur les lapins. La solution aqueuse à 12,7 pour 100 d'acide sulfocyanique se colore en jaune, même à l'obscurité en déposant des aiguilles d'acide persulfocyanique : $5\text{CAzSH} = \text{CAzH} + \text{C}^2\text{Az}^2\text{S}^3\text{H}^2$.

La solution, à 5 pour 100, reste incolore. Par ébullition, ces solutions subissent les trois sortes de décomposition suivantes :



La présence des acides accélère ces réactions. L'hydrogène sulfuré donne, à la longue, du sulfure de carbone et de l'ammoniaque; le chlore et l'acide azotique donnent un précipité jaune de persulfocyanogène; le zinc et le fer provoquent un dégagement d'hydrogène sulfuré; l'hydrogène naissant donne successivement les réactions (Hofmann)⁽¹²⁵⁰⁾ :



Enfin l'acide sulfocyanique donne, avec les sels ferriques, une coloration rouge sang intense [Ostwald, Kekulé, Leppert, Sestini et Funaro, Colasanti, Vollhard⁽¹²⁵¹⁻¹²⁵⁶⁾].

GÉNÉRALITÉS SUR LES SULFOCYANATES. — Les sulfocyanates prennent naissance par la fixation directe du soufre ou d'un polysulfure sur un cyanure; par action du cyanogène sur un sulfure alcalin, du sulfure de carbone sur l'ammoniaque; par déshydratation du thiocarbamate d'ammonium $\text{CO}(\text{AzH}^3)$ (SAzH^4); par hydratation de la sulfo-urée; en traitant le ferrocyanure de potassium par du carbonate potassique et du soufre (Lœw)⁽¹²⁵⁷⁾.

Les sulfocyanates sont pour la plupart solubles dans l'eau, dans l'alcool et même dans l'éther; ils ont une grande tendance à former des sels doubles. Ils sont décomposés, à froid, par les acides étendus, sauf les sulfocyanates des métaux lourds. Les sulfocyanates précipitent par le nitrate d'argent, par le sulfate de cuivre mélangé d'acide sulfureux; ils se

— (1245) MILLOT. B. Soc. Ch. **46**-246-1886. — (1246) HERMÈS. J. prakt. Chem. **97**-465-1866; B. Soc. Ch. (2)-**7**-154-1867. — (1247) CLAESSION. J. prakt. Chem. (2)-**35**-403-1887; **36**-59-1887. — (1248) VOGEL. J. Chem. Ph. Schweig. **23**-15-1818. — (1249) ARTUS. J. prakt. Chem. **8**-255-1856. — (1250) HOFMANN. Ber. Akad. Berl. 465-1868; Ber. Chem. Gesell. **1**-177-1868; **5**-245-1872. — (1251) OSTWALD. J. prakt. Chem. (2)-**32**-505-1885. — (1252) KERULÉ. Ber. Chem. Gesell. **6**-115-1876. — (1253) LEPPERT. Ber. Chem. Gesell. **6**-903-1876. — (1254) SESTINI et FUNARO. Gazz. ch. ital. **12**-184-1882. — (1255) COLASANTI. Gazz. ch. ital. **18**-398-1888; **20**-303-307-1890. — (1256) VOLHARD. J. prakt. Chem. (2)-**9**-15-1874. — (1257) Lœw. J. prakt. Chem. **60**-478-1853;

colorent en rouge sang intense par le chlorure ferrique et donnent avec l'acide molybdique chlorhydrique une coloration rouge soluble dans l'éther.

On peut les doser : soit en oxydant par le permanganate et déterminant l'acide sulfurique produit (Erlenmeyer) ⁽¹²⁵⁸⁾; soit en les précipitant par un mélange équivalent de sulfate ferreux et de sulfate de cuivre et en pesant le sulfocyanate cuivreux obtenu (Phipson) ⁽¹²⁵⁹⁾; soit, enfin volumétriquement par le nitrate d'argent en se servant de sulfate ferrique pour reconnaître la fin de la réaction.

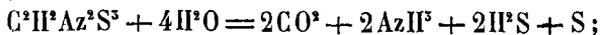
Acide disulfocyanique $C^2Az^2S^2H^2$. — Ce corps prend naissance en décomposant, par l'acide sulfurique, son sel de potassium obtenu en traitant l'acide persulfocyanique par la potasse. On obtient l'acide disulfocyanique sous forme de poudre légère, jaune foncé, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, soluble dans l'alcool, dans l'ammoniaque. Les solutions aqueuses et alcooliques, faites à froid, ne colorent pas les sels ferriques; les solutions aqueuses chaudes laissent déposer l'acide en petites gouttelettes [(Fleischer, Claesson, Parenti ⁽¹²⁶⁰⁻¹²⁶²⁾)].

Acide trithiocyanurique $(CAzSH)^3$. — Ce corps est obtenu en traitant le chlorure cyanurique par le sulfure de sodium (Hofmann) ⁽¹²⁶⁵⁾ ou par le sulfhydrate de potassium (Klason) ⁽¹²⁶⁴⁾. Il cristallise en aiguilles jaunes, stables même à 200°, mais se décompose à une plus haute température; il est soluble dans l'eau. Il se transforme en acide cyanurique par l'acide chlorhydrique à 200°, par l'acide nitrique à chaud, par les permanganates alcalins. Cet acide est tribasique et forme les sels correspondants, mais on ne connaît que les éthers neutres.

Acide persulfocyanique $C^2Az^2H^2S^3$. — Ce composé a été découvert par Wœhler ⁽¹²⁶⁵⁾ en 1821; on le prépare par l'action des acides minéraux sur l'acide sulfocyanique : $5CAzHS = CAzH + C^2Az^2H^2S^3$ [Wœhler, Vœlckel, Hermes, Liebig, Woskrensky, Glutz, Klason ⁽¹²⁶⁵⁻¹²⁷¹⁾].

Il cristallise de l'eau en fines aiguilles jaunes; à l'état sec, il forme une poudre jaune pâle, insipide et inodore, presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans 420 parties d'eau chaude, soluble dans l'alcool et l'éther. Les solutions possèdent une réaction acide. Chauffé au-dessus de 220°, l'acide persulfocyanique se décompose en sulfure de carbone, ammoniaque, soufre, et laisse un résidu formé soit d'hydromellon $C^6H^3Az^9$, soit de soufre et de mélam $C^5H^6Az^6$, suivant la température.

L'acide persulfocyanique est attaqué : par l'acide chlorhydrique en s'hydrolysant et en donnant :



par l'acide nitrique en fournissant des acides carbonique et sulfurique

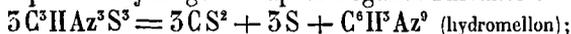
Polyt. J. Dingler 144-159-1857. — ⁽¹²⁵⁸⁾ ERLÉNMEYER. Jahrb. f. Chem. 720-1859. — ⁽¹²⁵⁹⁾ PHIPSON. Chem. N. 29-160-1874. — ⁽¹²⁶⁰⁾ FLEISCHER. An. Chem. Pharm. Lieb. 179-204-1875. — ⁽¹²⁶¹⁾ CLAESSION. J. prakt. Chem. (2)-38-383-1888. — ⁽¹²⁶²⁾ PARENTI. Gazz. chim. ital. 20-179. — ⁽¹²⁶³⁾ HOFMANN. Ber. Chem. Gesell. 18-2201-1888. — ⁽¹²⁶⁴⁾ KLASON. J. prakt. Chem. (2)-33-116-1886. — ⁽¹²⁶⁵⁾ WÖHLER. An. Ph. Gilbert 69-271-1821. — ⁽¹²⁶⁶⁾ VÖLCKEL. An.

et de l'ammoniaque. L'acide sulfurique dissout l'acide persulfocyanique sans altération et l'eau le reprécipite de cette solution; à chaud il se dégage de l'acide sulfureux.

Les alcalis le transforment en sulfocyanate et soufre. Le chlore à chaud donne du chlorure de cyanogène, du chlorure de soufre; de l'acide chlorhydrique et un résidu rouge brun insoluble; l'acide iodhydrique naissant donne du sulfure de carbone, de l'hydrogène sulfuré et de l'iodhydrate d'urée sulfurée (CS)II⁴Az², III; enfin l'acide persulfocyanique se combine à l'aniline (Glütz) (1270). Les solutions de l'acide persulfocyanique dans les alcalis, récemment préparées, peuvent être considérées comme les sels correspondants: ils précipitent en jaune par les sels d'argent, de cuivre, de plomb, par les sels stanneux; le perchlorure de fer donne une coloration analogue à celle de l'acide sulfocyanique [Fleischer, Steiner, de Clermont, Nencki et Leppert, Atkinson, Chattaway et Stevens (1272-1277)].

Persulfocyanogène C³Az³II³S⁵. — Ce corps a été analysé par Parnell (1278), Jamisson (1270), Vœlckel (1280) et enfin par Laurent et Gerhardt (1281) qui ont fixé sa formule, vérifiée depuis par Linnemann (1282).

Il est obtenu par l'action d'un courant de chlore ou d'acide nitrique étendu et bouillant sur une solution aqueuse de sulfocyanate de potassium. Il constitue une poudre amorphe, jaune, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, dans l'acide sulfurique concentré. La chaleur décompose le persulfocyanogène d'après l'égalité suivante :



le chlore à chaud donne des chlorures de cyanogène, de soufre et de l'hydromellon; il n'est pas altéré par l'hydrogène et par l'acide iodhydrique naissant (Glütz) (1283); l'acide chlorhydrique à 130° sous pression donne la réaction (Glütz) (1283) :



Le persulfocyanogène se dissout dans le sulfhydrate de potassium en donnant du sulfocyanate et du sulfomellonate, du carbonate et du polysulfure de potassium; il se dissout dans l'ammoniaque [Wœhler, Liebig (1284-1285)], dans la potasse étendue. Cette dernière solution, à l'ébullition, donne, avec les sels ferriques, la réaction des sulfocyanates. Avec la potasse concentrée, on obtient l'acide hydrothiocyanique [Parnell (1278), Vœlckel (1280)] précipitable en flocons jaunes par l'acide chlorhydrique [Hecljor, Ponomarew (1286-1287)].

Chem. Pharm. Lieb. 43-74-1842; An. Ph. Chem. Pogg. 58-158-1845; 61-149-1844; 62-150-1844. — (1267) HERMES. J. prakt. Chem. 97-265. — (1268) LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 43-96-1855. — (1269) WOSKRENSKY. Traité de chimie organique Liebig 1-192. — (1270) GLÜTZ. Ber. Chem. Gesell. 3-343-1870; An. Chem. Pharm. Lieb. 154-39-44-48-1870; J. prakt. Chem. (2)-1-256-241-1870. — (1271) KLASON. J. prakt. Chem. (2)-38-368-4888. — (1272) FLEISCHER. Ber. Chem. Gesell. 4-190-1871. — (1273) STEINER. Ber. Chem. Gesell. 15-1603-1881. — (1274) DE CLERMONT. B. Soc. Ch. 25-525-1876. — (1275) NENCKI et LEPPERT. Ber. Chem. Gesell. 6-902-1875. — (1276) ATKINSON. J. Chem. Soc. 32-254-1877. — (1277) CHATTAWAY et STEVENS. J. Chem. Soc. 71-607-833-1897. — (1278) PARNELL. Revue scientifique 5-140. — (1279) JAMISSON. An. Chem. Pharm. Lieb. 59-359. — (1280) VÖLCKEL. An. Chem. Pharm. Lieb. 43-80-1842; 89-126-1854. — (1281) LAURENT et GERHARDT. An. Ch. Ph. (3)-19-98-1847. — (1282) LINNEMANN.

[A. HÉBERT.]

Combinaisons du cyanogène avec l'hydrogène sulfuré.

— Les deux gaz, cyanogène et hydrogène sulfuré, ne réagissent pas à l'état sec, mais à l'état humide, ils peuvent se combiner dans la proportion d'une molécule de cyanogène pour une ou pour deux molécules d'acide sulfhydrique. On obtient le composé monosulfhydrique en employant un excès de cyanogène, et le produit bisulfhydrique en employant un excès d'hydrogène sulfuré [Gay-Lussac, Voelckel, Anschütz, Liebig et Wöhler, Wöhler, Wollner, Laurent ^(1238 à 1204)]. Par ébullition avec les alcalis, ces composés donnent du sulfure alcalin et de l'oxalate d'ammonium.

— $C^2Az^2.H^2S$. — Il se présente en aiguilles jaunes, inodores, de saveur d'abord mordicante, puis amère; il est soluble dans l'eau, l'alcool et surtout dans l'éther; la solution aqueuse ne rougit pas la teinture de tournesol. La potasse concentrée le transforme en sulfocyanate et cyanure. Les sels de plomb, de mercure, d'or, de palladium, de cuivre, d'argent précipitent la solution aqueuse du composé. Ces derniers sels provoquent aussi un dégagement de cyanogène.

— $C^2Az^2.2H^2S$. — Il forme de petits cristaux orangés, brillants, opaques, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther et dans l'acide sulfurique; ils peuvent se sublimer en subissant une décomposition partielle. Cette combinaison bisulfhydrique n'est pas attaquée par l'ammoniaque, le gaz sulfureux, le chlore à froid. A chaud, ce dernier corps le détruit avec formation de chlorure de soufre. La potasse bouillante donne du cyanure, du sulfocyanate et du sulfure de potassium; l'acide azotique forme de l'acide sulfurique. Enfin la solution aqueuse précipite les sels d'argent, de plomb, de cuivre; le précipité argentique se décompose, à une douce chaleur, en sulfure d'argent et cyanogène gazeux.

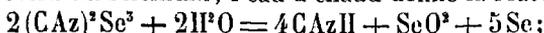
Monoséléniure de cyanogène $(CAz)^2Se$. — On obtient ce corps par l'action du séléno-cyanure d'argent $Ag(CAz)Se$ sur l'iode de cyanogène; par décomposition du cyanure d'argent au moyen d'une solution sulfocarbonique de bromure de sélénium (Linnemann) ⁽¹²³⁵⁾; en chauffant le triséniure de cyanogène à 108° dans le vide (Verneuil) ⁽¹²³⁴⁾.

Il cristallise en petites tables, sublimes, d'odeur forte, peu solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, plus solubles dans le chloroforme et le sulfure de carbone. L'eau froide le décompose en triséniure, séléno-cyanate d'ammonium et acides sélénieux et cyanhydrique; et l'eau chaude en acides sélénieux et cyanhydrique (Verneuil) ⁽¹²³⁴⁾.

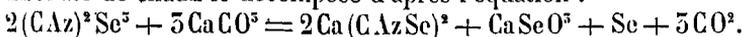
An. Chem. Pharm. Lieb. **120**-36-42-1861. — ⁽¹²⁸³⁾ GLÜTZ. Ber. Chem. Gesell. **3**-546-1870; An. Chem. Pharm. Lieb. **154**-48. — ⁽¹²⁸⁴⁾ WÖHLER. An. Ph. Gilbert **69**-271-1821. — ⁽¹²⁸⁵⁾ LIEBIG. An. Ph. Chem. Pogg. **15**-458-548-1829; **34**-574-4835; An. Chem. Pharm. Lieb. **10**-1-1834; **11**-12-1834; **25**-4-1838; **39**-199-201-212-1841; **50**-337-1844. — ⁽¹²⁸⁶⁾ HECTOR. J. prakt. Chem. (2)-**44**-500-1891. — ⁽¹²⁸⁷⁾ PONOMAREW. J. Soc. Ch. russe **8**-211. — ⁽¹²⁸⁸⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. **95**-136-1815. — ⁽¹²⁸⁹⁾ VÖLCKEL. An. Chem. Pharm. Lieb. **38**-314-1841; An. Ph. Chem. Pogg. **62**-115; **63**-96. — ⁽¹²⁹⁰⁾ ANSCHÜTZ. An. Chem. Pharm. Lieb. **254**-265. — ⁽¹²⁹¹⁾ LIEBIG et WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **24**-167-1832. — ⁽¹²⁹²⁾ WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. **3**-177-1825. — ⁽¹²⁹³⁾ WOLLNER. J. prakt. Chem. (2)-**29**-120-1884. — ⁽¹²⁹⁴⁾ LAURENT.

Trisélénure de cyanogène $(CAz)_2Se^3$. — Ce corps se prépare par l'action d'un courant de chlore dilué d'air sur une solution aqueuse de sélénocyanate de potassium $K(CAz)Se$; il se fait un composé $(CAz)_2Se^3$, $(CAz)SeK$, H^2O qui se dédouble ensuite en ses composants.

Le trisélénure cristallise en tables jaune d'or dans le chloroforme, en aiguilles dans l'eau, fondant à 152° , se décomposant à $148^\circ,5$, solubles dans le benzène et le sulfure de carbone; ses solutions alcooliques et étherées déposent du sélénium; l'eau à chaud donne la réaction :



le carbonate de chaux le décompose d'après l'équation :



Chauffé dans le vide, il donne le monosélénure [Verneuil ⁽¹²⁵⁴⁾, Muthmann et Schröder ⁽¹²⁵⁵⁾].

Acide sélénocyanique $(CAz)HSe$. — Ce composé n'est pas connu à l'état libre, mais on peut l'avoir en solution en décomposant le sel de plomb (obtenu en traitant le sélénocyanate de potassium par l'acétate de plomb) par l'hydrogène sulfuré. On en connaît des sels doubles, des sels simples et des éthers (Stolte) ⁽¹²⁹⁵⁾.

Acide sélénocyanurique. — Ce corps s'obtiendrait, d'après Stolte ⁽¹²⁹⁵⁾, par action du chlorure cyanurique sur le sélénure de sodium et précipitation par les acides. C'est une poudre rouge amorphe.

Cyanure d'arsenic $As(CAz)^5$. — Ce composé a été obtenu par Guenez ⁽¹⁰⁴³⁾ dans l'action de l'arsenic porphyrisé sur l'iodure de cyanogène, en solution sulfocarbonique, à l'abri de l'air; il constitue le résidu de l'opération sous forme d'une poudre jaune clair, cristalline, altérable par l'air, par l'eau qui donne des acides cyanhydrique et arsénieux, par la chaleur qui donne du cyanogène, du paracyanogène et de l'arsenic (Blythe) ⁽¹⁰⁴⁶⁾.

Carbure de vanadium CVa . — Ce composé a été découvert par Moissan; il l'a obtenu en chauffant au four électrique l'anhydride vanadique, mélangé de charbon de sucre, dans un tube de charbon ⁽¹³⁰³⁾.

Ce composé volatil au four électrique, fond en présentant l'apparence métallique; il forme des cristaux nets de densité 5,56, rayant le quartz. Il est attaqué par le chlore avec incandescence au-dessus de 500° ; il brûle dans l'oxygène au rouge sombre; l'azote et l'ammoniaque l'attaquent à cette température avec formation d'azoture, mais il ne réagit pas dans ces conditions sur le gaz chlorhydrique, la vapeur d'eau, l'hydrogène sulfuré. Il réagit sur l'acide azotique à froid, sur les oxydants, nitrate et chlorate de potassium, fondus (Moissan) ⁽¹³⁰³⁾.

C. R. des travaux de chimie 375-1850. — ⁽¹²⁹⁵⁾ STOLTE. Ber. Chem. Gesell. 19-1577-1886. — ⁽¹²⁹⁶⁾ THOMSON. An. of philosophy 8-157. — ⁽¹²⁹⁷⁾ BERZÉLIUS. Lehrb. 4-312. — ⁽¹²⁹⁸⁾ DRAGENDORFF. Jahreshb. 110-1861. — ⁽¹²⁹⁹⁾ MËHLHAUSER. Z. anorg. Chem. 5-92-1895. — ⁽¹³⁰⁰⁾ JOLY. C. R. 97-

BORURES DE CARBONE

— Bo^2C^2 . — Ce corps se formerait par la réduction de l'anhydride borique à haute température; après purification aux acides chlorhydrique, fluorhydrique et sulfurique, on obtiendrait un carbure graphitoïde, répondant à cette composition (Mühlhäuser) ⁽¹⁸⁹⁹⁾.

— Bo^6C . — Ce composé, obtenu d'abord par Joly ⁽¹³⁰⁰⁾ en très petite quantité, a été préparé au four électrique et étudié par Moissan ⁽¹³⁰¹⁾.

PRÉPARATION. — 1° Ce composé peut s'obtenir en chauffant au four électrique dans un creuset de charbon un mélange de 66 parties de bore amorphe et de 12 parties de charbon de sucre. Le courant employé mesure 300 ampères sous 70 volts. La réaction est terminée en six ou sept minutes. 2° En chauffant au four électrique du fer renfermant un excès de bore et de carbone. 3° En opérant de même avec le cuivre et l'argent; on emploie 66 gr de bore, 12 gr de charbon de sucre et l'on place 15 gr de ce mélange dans un creuset de charbon avec 150 gr de grosse limaille de cuivre bien pure. On chauffe sept minutes avec un courant de 350 ampères sous 70 volts. En trois heures, on peut obtenir des culots de cuivre donnant 200 gr de borure. Dans tous ces cas, le produit obtenu doit subir une purification ultérieure par l'acide azotique suivie de six attaques au chlorate de potassium (Moissan) ⁽¹³⁰¹⁾.

FORMATION. — Ce borure de carbone prend encore naissance en faisant jaillir l'arc électrique entre deux charbons agglomérés au moyen d'un mélange d'acide borique et de silicate d'aluminium; quand on place une petite quantité de bore au milieu de l'arc électrique; en chauffant, au four électrique vers 3500°, du bore pur dans un creuset de charbon; enfin il peut se former dans un grand nombre de métaux chauffés au four électrique.

PROPRIÉTÉS. — Il se présente en cristaux noirs, brillants, de densité 2,51, attaquables par le chlore au-dessous de 1000°, inattaquables par le brome et l'iode, brûlant lentement à 1000°, inaltérables par les acides, par le soufre à 500°, par le phosphore et l'azote à 1200°; il est décomposé au rouge sombre par la potasse en fusion. Sa dureté est très grande; il peut polir le diamant. Moissan a démontré cette curieuse propriété en prenant une meule neuve d'acier sur laquelle, pendant plusieurs heures, on a placé un mélange de borure de carbone en poudre et d'huile d'olive pendant qu'un diamant tendre, enchâssé dans une coquille de cuivre, faisait lentement pénétrer le borure dans le métal. Lorsque la roue a été ainsi diamantée par du borure de carbone, on a reconnu que sa poussière taillait des facettes sur le diamant, mais plus lentement, il est vrai, qu'avec de l'égrisée ⁽¹³⁰¹⁻¹³⁰²⁾.

ALEXANDRE HÉBERT,

Chef adjoint des Travaux chimiques à l'École Centrale.

456-1883. — ⁽¹³⁰¹⁾ MOISSAN. C. R. 118-556-1894. — ⁽¹³⁰²⁾ HEUSLER. Z. anorg. Chem. 14-505-1895. — ⁽¹³⁰³⁾ MOISSAN. C. R. 116-4225-1893; 122-4297-1896; B. Soc. Ch. (3)-14-857-1894; 15-4278-1896.

LES COMBUSTIBLES

Il est commode, dans un chapitre d'ensemble sur les combustibles, d'adopter la classification souvent admise qui consiste à diviser ces substances en combustibles solides, combustibles liquides et combustibles gazeux. Comme certains combustibles gazeux sont obtenus par la distillation de combustibles solides, cette manière de ranger ces différents produits, bien que commode, est tout à fait arbitraire.

COMBUSTIBLES SOLIDES

Le premier des combustibles solides à considérer est le bois. Toutefois, dans ce *Traité de chimie minérale*, l'étude du bois, produit si riche en substances organiques, ne saurait être faite d'une manière complète sans sortir du caractère particulier de l'ouvrage. Nous nous bornerons donc à traiter, en particulier, le produit de sa carbonisation.

BOIS CARBONISÉ OU CHARBON DE BOIS

On carbonise le bois par le procédé des meules lorsque l'on se propose seulement d'obtenir du charbon de bois et on fait l'opération dans des fours ou des cornues quand on veut conserver les produits volatils de la distillation.

Carbonisation en meules. — Il est bon de faire l'opération en forêt pour n'avoir pas à transporter le poids des substances qui se volatiliseront pendant la carbonisation. Les meilleures conditions sont remplies avec un bois séché à l'air pendant un ou deux ans et provenant d'un arbre de quinze à vingt ans, et même de cinquante à soixante ans si l'on traite un bois résineux. Les meules sont ou bien rondes ou bien longues et rectangulaires (pour les bois résineux, en Autriche). Les dimensions sont, pour les meules rondes, de 6 à 10 mètres pour le diamètre et 2 à 3 mètres pour la hauteur, de manière que la hauteur soit comprise entre le quart ou le tiers du diamètre. On a des meules contenant environ 100 stères en moyenne. Il est bon de ne pas dépasser 200 stères ; mais on en fait quelquefois d'une capacité de 600 stères.

Il faut avoir soin de placer la meule sur un terrain bien sec, un peu plus élevé que le sol voisin et surtout à l'abri des vents régnants. Si le sol n'est pas assez sec, on dresse avec soin une aire de terre qu'on tasse fortement. Le revêtement d'herbe, de fumérons et d'argile doit être

compact. Une cheminée verticale, formée par quatre pieux placés au centre de la meule et communiquant avec un canal d'entrée de l'air ménagé à la base, permet la circulation de l'air, des gaz et de la vapeur d'eau pendant la première partie de l'opération qui dure huit à dix jours et n'a pour but que de chasser l'eau du bois à traiter. Le feu a été allumé au moyen de fagots enflammés jetés par la cheminée. Cette première période porte le nom de *suée*.

Ensuite, on bouche l'orifice de la cheminée et celle du canal d'amenée de l'air et on perce la meule d'ouvertures petites ou événements, placées circulairement et en allant du sommet vers la base de la meule. Alors l'air entre par les interstices du revêtement de la meule et les gaz sortent par ces événements. C'est la *période d'étouffée*.

On surveille, avec soin, la forme de la meule qui doit rester bien symétrique par rapport à son axe et également chaude sur toute sa surface. La combustion s'active en se propageant circulairement. Vers la fin, on a ce qu'on appelle la période de *grand feu*.

Il faut quinze jours pour une petite meule ordinaire. Une équipe de deux ouvriers avec leurs deux aides suffit au traitement de 5 meules dont l'une est en construction, la seconde en activité et la troisième en refroidissement. Le poids de charbon obtenu représente 15, 18 ou 22 pour 100 du poids du charbon employé. On pourrait arriver à 28 pour 100 dans une expérience conduite scientifiquement. Par rapport au volume du bois, celui du charbon est le tiers ou la moitié du premier selon que le bois est ordinaire ou résineux.

Les frais de la carbonisation sont de 0 fr. 25 à 0 fr. 40 par stère de bois carbonisé ; avec les autres frais, il faut compter 0 fr. 80 à 1 fr. 40. Le prix du charbon de bois, rendu à l'usine, est ordinairement de 60 francs la tonne. Les valeurs minima et maxima sont 55 et 100 francs.

Carbonisation dans les fours. — On peut encore faire du charbon de bois dans les fours en maçonnerie dans laquelle on a réservé des événements. Le sol incliné permet de recueillir les goudrons. Le rendement est aussi un peu plus fort, mais le four est fixe, tandis que la meule est facile à établir là où la coupe du bois a eu lieu et elle évite des frais de transport, ce qui lui donne un réel avantage. Si l'on veut obtenir tous les produits volatils de la distillation du bois en vase clos, on se sert de cornues métalliques.

Propriétés du charbon de bois. — Pour un même bois sec on peut obtenir plusieurs charbons selon que la carbonisation a été faite à une température plus ou moins élevée. Tout d'abord, le rendement est plus faible si l'on a chauffé plus fort. Il est six fois et demie moindre à 1900° de celui obtenu à 1600°. C'est qu'entre 100 et 250° beaucoup de matières volatiles sont expulsées. Vers 280-550°, se forment des charbons roux et légers qui servent à la préparation de la poudre. A plus haute température, l'acide carbonique et l'eau, en présence du charbon en excès, donnent de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. On peut éviter la réduction

de l'acide carbonique même en laissant la température s'élever, à la condition de chauffer très lentement. La proportion de carbone est plus grande dans le charbon de bois, s'il a été préparé à haute température (65 pour 100 à 260° et 96 pour 100 à 1500°), mais le charbon devient trop friable et constitue la *braise*. Ces conditions ont été étudiées par Violette, de Lille, et confirmées par Karsten. Cette braise s'enflamme à 360° dans l'air et à 230° dans l'oxygène (Moissan, C. R., 135-921, 1902). Moissan a démontré qu'à partir de 100°, ce charbon est lentement attaqué par l'oxygène. Le charbon de bois a la forme du morceau de bois dont il provient; il est noir, sonore et tache un peu les doigts. Son pouvoir calorifique atteint 8000 calories. Il paraît très léger parce qu'il est poreux, ce qui lui donne une densité apparente égale à 0,20 ou 0,40; mais son poids spécifique réel varie de 1,50 à 2. Les cendres forment 3 à 4 pour 100 du poids du charbon. Comme il est très hygroscopique, il renferme 6 à 7 pour 100 d'eau et quelquefois 12 pour 100.

LA TOURBE

La tourbe n'est pas d'origine fossile. Elle se produit dans les endroits humides à la température de 10° environ. Elle s'enflamme vers 250°. Son pouvoir calorifique dépasse rarement 3000° et sa température de combustion n'atteint pas celle du bois. Après avoir été séchée à l'air, elle contient encore 20 à 40 pour 100 d'eau et 5 pour 100 de cendres.

Sa composition se rapproche de celle de la cellulose, quoiqu'elle soit un peu moins riche en oxygène. On n'a pas souvent intérêt à la distiller; les produits volatils seraient ceux de la distillation du bois, mais le charbon produit serait inutilisable parce qu'il serait pulvérulent. On gazéifie quelquefois la tourbe. Nous en reparlerons aux combustibles gazeux. Les localités où l'on trouve des tourbières ne sont pas rares; en France, des tourbières existent dans les départements de la Somme, de l'Oise, de l'Aisne, des Vosges et du Jura, etc.; en Allemagne, on les rencontre surtout au nord du Hanovre et autour de Munich; en Suède et en Irlande, en Russie, en Syrie, on en trouve dans beaucoup de localités.

Le mode de formation de la tourbe aux dépens des végétaux, dans des marais contenant aussi une faune assez abondante, explique la présence de l'azote dans cette substance; c'est de l'azote provenant surtout des albumines végétales et aussi des matières protéiques animales.

L'exploitation se fait souvent à main d'homme au moyen de bèches; quelquefois, on emploie des dragues. Le peu de valeur de la tourbe comme combustible ne permet son emploi que lorsqu'on peut s'en servir sur place, car elle ne vaut pas les frais d'un transport. Son prix est de 5 à 10 francs la tonne; on l'agglomère avec des combustibles de meilleure qualité pour en faire des briquettes. On a aussi employé les propriétés absorbantes de certaines tourbes pour la fabrication de l'ouate (Redon) et pour celle d'une matière textile appelée béraudine.

La tourbe forme plusieurs variétés : tourbe de mousses, tourbe des bruyères, tourbe des roseaux, tourbe d'herbe, tourbe de bois, tourbe marine ou d'algues, tourbe amorphe, tourbe fibreuse et enfin tourbe pressée, lorsqu'elle a été comprimée dans des machines spéciales (cette dernière possède une puissance calorifique supérieure à 5000 calories).

Le tableau suivant (Voy. Fischer, Wagner et Gauthier, t. I, p. 26, édition 1901) montre la composition des diverses tourbes allemandes :

ANALYSES DE TOURBE SÈCHE	C	H	O	Az	CENDRES	NOMS DES CHIMISTES qui ont fait les analyses
Tourbe compacte de Brême. . .	57,84	5,85	32,76	0,95	2,60	Brenninger.
— — — — —	57,05	5,56	34,16	1,67	1,57	
— de Grünwald	49,88	6,56	42,42	1,16	3,72	
— de Harz.	50,86	5,80	42,70	0,77	0,57	Websky.
— — — — —	62,54	6,81	29,24	1,41	1,09	
— de Linum.	59,47	6,52	31,51	2,51	18,55	
— de Hündsmühl	59,70	5,70	35,04	1,66	2,92	R. Wagner.
— pressée de Bavière	55,60	5,87	32,70	0,85	4,98	
— de Bade.	50,00	5,60	52,56	2,62	9,21	
— pressée de Gifhorn	56,52	5,57	34,60	1,14	2,70	Fischer. .

On a trouvé dans des tourbes d'Aussée en Styrie des masses amorphes, brunâtres, élastiques et gélatineuses, insolubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans la potasse. C'est la dopplérite $C^{10}H^{12}O^5$. On a essayé de carboniser la tourbe en tas ou dans des fours pour en faire une sorte de coke. Le rendement est de 50-55 pour 100. Le produit renferme beaucoup de cendres et ne possède pas de grandes qualités.

LE LIGNITE

Le lignite est d'origine fossile. Il est le premier terme de ces substances combustibles de formation ancienne que l'on peut classer en tenant compte de la quantité croissante de carbone fixe qu'ils donnent à la distillation et aussi en considérant l'étage géologique de plus en plus bas auquel ils appartiennent. Ces substances sont : le lignite, les houilles sèches, les houilles grasses, les houilles maigres ou anthraciteuses. L'étage de la craie sépare celui qui renferme le lignite de celui qui contient les houilles sèches. C'est un premier caractère différentiel.

Un autre est tiré de la comparaison des premiers produits de la distillation sèche : le lignite donne des vapeurs acides (riches en acide acétique) tandis que la houille donne des vapeurs ammoniacales. On a dit aussi que la houille, chauffée avec de la potasse, ne donne pas de liquide brun, tandis que le lignite fournit dans ces conditions une solution dont la couleur brune est due aux composés humiques. La perte de poids par dessiccation à l'air chaud ne passe pas pour le lignite par un

maximum. L'humidité est aussi beaucoup plus forte pour le lignite qui peut contenir jusqu'à 10 pour 100 d'eau, tandis que les houilles n'en fournissent pas plus de 3 pour 100.

Les parties minérales des lignites sont constituées par de l'argile, du carbonate et du sulfate de chaux et de la pyrite qui, quelquefois, y abonde et leur donne alors la propriété assez fâcheuse de s'oxyder spontanément à l'air, au point de s'enflammer. La quantité des matières minérales peut atteindre 20 pour 100. Les lignites brûlent avec une flamme fuligineuse et donnent un coke peu solide qui conserve la forme du fragment. Ils s'enflamment au-dessus de 300°. On trouve, dans les traités spéciaux, différentes classifications des lignites. Nous les diviserons seulement en trois catégories qui sont : les *bois fossiles*, les *lignites communs* et les *lignites bitumineux*.

Les bois fossiles sont remarquables par leur aspect rappelant le bois générateur, leur fragilité, leur pourcentage d'eau fort élevé (jusqu'à 50 pour 100) et leur faible pouvoir calorifique (3500^{cal} lorsqu'ils sont humides et 5500^{cal} lorsqu'ils sont séchés).

Les lignites communs sont le plus souvent terreux et alors ils représentent une sorte de tourbe fossile remarquable par la grande quantité de pyrite qui s'y trouve mêlée. On les utilise comme matière colorante pour la peinture (*terre d'ombre* ou *ombre de Cologne*). Ils servent, à cause de la pyrite qu'ils renferment, à la fabrication du sulfate de fer près de Soissons.

Lorsque les lignites communs sont friables, leur cassure est brillante et ils sont susceptibles d'être polis et employés sous le nom de *jais*. On les trouve en Angleterre, dans le Cleveland, et en France, dans les départements de l'Aude et des Hautes-Alpes. Ils contiennent beaucoup d'eau (15 pour 100), beaucoup de cendres (30 pour 100) et quelquefois du soufre. Ce sont de médiocres combustibles dont le pouvoir calorifique varie de 5500^{cal} à 8000^{cal} au plus, selon qu'ils sont humides ou secs. Il n'est pas possible de parler de la composition centésimale d'un lignite en général. On trouve 75 pour 100 de carbone dans un lignite de Bavière (à Balkenstein) et 30 pour 100 dans un autre provenant d'Uslar. La proportion d'azote varie de 0,50 pour 100 (à Webau) à 2,40 pour 100 (à Antostolln, Bavière); les quantités d'oxygène et d'hydrogène varient du simple au double. Les lignites bitumineux ou gras se rapprochent des roches à pétrole; ils donnent un coke spongieux et sont employés pour les produits de leur distillation dont on retire de la paraffine et des huiles d'éclairage. On emploie surtout les lignites après les avoir séchés à chaud avec précaution pour éviter leur inflammation. Ils servent surtout à faire des briquettes.

Les lignites se rencontrent en France, dans le Soissonnais et en Provence, en Irlande, en Suisse, dans l'Allemagne centrale dans toute sa largeur, dans l'empire d'Autriche, depuis la Galicie jusqu'à la Croatie, et aux États-Unis.

LA HOUILLE

Sans entrer dans des considérations géologiques trop abstraites, je rappellerai cependant que plusieurs hypothèses ont été émises sur le mode de formation des houilles et qu'une explication de la diversité des houilles a été fournie récemment par W. Spring, le savant professeur de Liège. La première théorie suppose que des végétaux ont été entraînés par les cours d'eau dans des endroits marécageux où ils ont subi la fermentation tourbeuse. Des alluvions ont recouvert cette formation qui, disparaissant dans les parties plus profondes et plus chaudes du sol, y ont subi des transformations provoquées par la chaleur et la pression. Ainsi la houille aurait une origine végétale que sa structure cellulaire, bien observée par Fayol et par d'autres, vient encore confirmer.

Dans une deuxième hypothèse, celle de Rigaud, on suppose que les amas de végétaux auraient été envahis par des bitumes venant des profondeurs du sol. L'ensemble, après des transformations diverses, aurait constitué la houille.

Ces théories expliqueraient assez bien les diverses espèces de houille rencontrées dans la nature, puisque la quantité des végétaux transformés et la durée des altérations depuis la formation tourbeuse (première théorie), ou depuis le cataclysme de la montée des matières bitumineuses (deuxième théorie), justifient la variété des produits observés. Cependant W. Spring pense que les houilles constituaient d'abord une même substance et que les différences observées maintenant tiennent seulement à la façon inégale avec laquelle elles ont subi l'action de l'oxygène de l'air. Des analyses de Arth tendent à confirmer cette intéressante opinion. Enfin, nous rappellerons les belles recherches de Renaut sur la transformation des végétaux sous l'action microbienne et sur la production de la houille par les amas de végétaux réunis dans le delta des cours d'eau de l'époque carbonifère (*).

La houille est très inégalement répandue dans les divers pays. On peut dire que son abondance et la présence de ses gisements à proximité des moyens naturels de communication (ports de mer, grands fleuves, etc.), ont été les deux grands facteurs de la puissance industrielle des nations. L'Angleterre est, à ce point de vue, la nation la plus favorisée avec ses grands gisements dans le pays de Galles, le Northumberland, le Lancashire et le Cumberland. La France n'est pas mal partagée; elle possède les bassins houillers de Valenciennes (Anzin, Aniche, etc.), du Pas-de-Calais, de la Loire (Saint-Étienne et Rive-de-Gier), de Blanzy et du Creusot (Saône-et-Loire), de Decazeville (Aveyron) et d'Alais (Gard). La situation de la France n'est pas à comparer à celle de la Grande-Bretagne à ce point de vue, mais elle peut tirer quelque avantage de ce que l'on a appelé d'une façon pittoresque la *houille blanche* si la puissance des

(*) B. RENAULT. Sur quelques micro-organismes des combustibles fossiles. *Bull. Soc. de l'Industrie minérale* (3)-13-1899 et 14-1900.

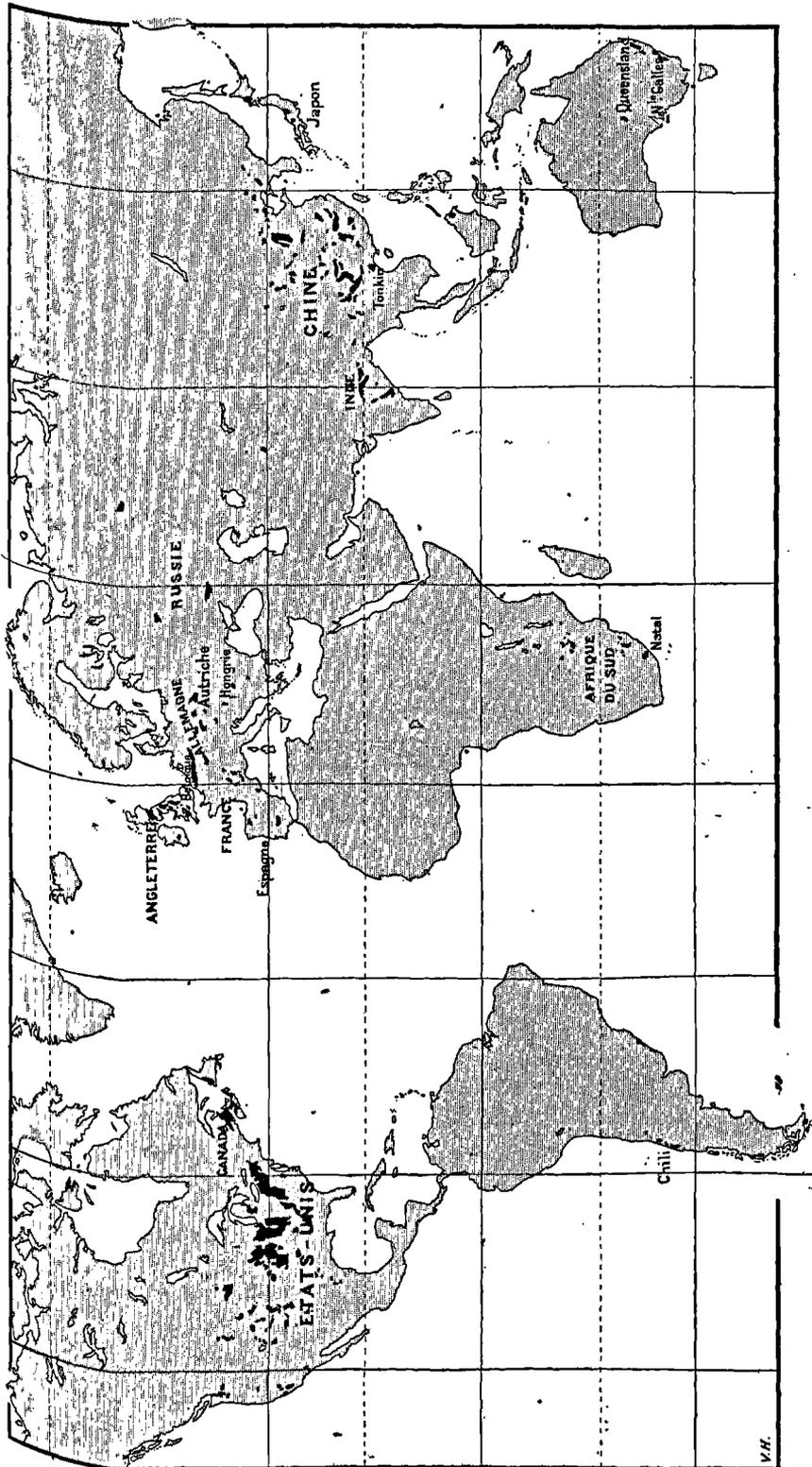


Fig. 1.

[G. CHABRIÉ]

chutes d'eau des Alpes et des Pyrénées peut être utilisée économiquement comme source d'énergie de manière à remplacer en partie la houille dans quelques opérations métallurgiques.

La Belgique est un pays très riche en houille. Sur la ligne de Paris à Bruxelles, à peine a-t-on pénétré sur le sol de la Belgique que l'on trouve Mons. Sur la ligne de Paris à Liège, tout le long de la Meuse, à Charleroi et aux environs, on traverse un pays dont le sous-sol est à peu près entièrement carbonifère. A Liège même et à Namur l'exploitation houillère est florissante.

Les centres métallurgiques de l'Allemagne sont facilement pourvus de houille venant du bassin de la Saar, d'Aix-la-Chapelle, d'Essen, de Mersebourg, de la Silésie, de la Saxe et de Stockheim en Bavière. Cette exploitation s'est beaucoup développée depuis 1875.

L'Autriche-Hongrie possède les mines de houille qui se trouvent plutôt dans les pays unis à l'Autriche que dans l'ancien duché d'Autriche. Ainsi, ce sont les régions polonaises, hongroises (Steindorf et Füntkirchen) et bohémiennes (Pilsen) qui sont les centres d'exploitation de la houille.

En dehors de l'Europe, on cite des charbonnages importants dans la Russie d'Asie; mais leur exploitation méthodique est trop récente pour qu'on puisse les apprécier complètement. Ceux de l'Amérique du Nord sont très étendus; ce sont en particulier ceux de la Pennsylvanie septentrionale et de l'Ouest, dans cette immense région qui traverse l'Iowa, le Nebraska et une partie de l'État du Texas (fig. 1).

L'emploi du charbon de terre a été pratiqué par les Chinois des temps anciens et par les Grecs (*Lithanthrax* de Théophraste dans son *Traité des Pierres*). Les Romains de l'antiquité et les Européens du moyen âge méprisaient la houille, et les maréchaux ferrants du temps de Henri II payaient une amende s'ils en faisaient usage à Paris. Les Anglais se refusaient avec énergie à se servir de ce combustible qui ne prit toute sa valeur que depuis l'invention de la machine à vapeur.

La production de la houille pendant l'année 1900 a été de 28 000 000 de tonnes pour la France, de 190 000 000 de tonnes pour la Grande-Bretagne, de 82 000 000 de tonnes pour l'Allemagne, plus 50 000 000 de tonnes de lignite, de 19 500 000 tonnes pour la Belgique et de 172 000 000 de tonnes pour les États-Unis de l'Amérique du Nord. On présume que les gisements les moins épuisés pourront encore fournir de la houille pendant huit cents à neuf cents ans.

L'analyse immédiate de la houille serait fort intéressante à faire si les moyens dont nous disposons étaient suffisants. Les réactifs neutres n'ont pas donné de résultats appréciables. L'attaque aux acides n'a pas permis de conclure à l'existence des produits dont les dérivés substitués (nitrés) ont été obtenus. On ne sait même pas, d'une manière absolue, si le carbone s'y trouve pour une part à l'état de liberté ou de produit très condensé.

Les classifications des houilles sont nombreuses. La plus simple est

celle que nous avons donnée en parlant des lignites et qui partageait les houilles en sèches, grasses, maigres et anthraciteuses.

Les *houilles sèches*, qu'il ne faut pas confondre avec les houilles maigres, donnent en brûlant beaucoup de flamme et de fumée. Le coke a la forme de la houille, mais les morceaux ne s'agglomèrent pas. Elles fournissent une grande quantité de gaz lorsqu'on les distille, mais le pouvoir éclairant de ce gaz est faible. Elles sont bonnes pour le chauffage des fours à gaz.

Les *houilles grasses* sont celles qui ont le plus de valeur industrielle. Elles sont caractérisées par leur gonflement et leur fusion au feu qui laisse un coke aggloméré. Les produits de leur distillation sont des gaz bons pour l'éclairage, des produits ammoniacaux et des goudrons, tous utilisables pour l'industrie. Leur pouvoir calorifique est élevé et les rend propres au chauffage. D'après Dulong, si l'on appelle *c*, *h*, *o* les teneurs respectives en carbone, hydrogène et oxygène, le pouvoir calorifique des houilles est donné par la formule :

$$8\,080 \times c + 34\,462 \times \left(h - \frac{o}{8} \right).$$

Les nombres ainsi calculés sont toujours trop faibles pour les anthracites et assez exacts pour les houilles. Si l'on applique la formule aux lignites, les nombres sont trop forts. En somme, on doit toujours mesurer le pouvoir calorifique directement à l'aide de la bombe Malher par exemple. La température de combustion est également la plus grande pour les houilles grasses. Elle varie d'ailleurs avec la proportion des cendres et de l'eau contenue dans l'échantillon employé.

Les houilles grasses peuvent aussi être partagées en trois catégories. La première est formée par la houille à gaz riche en produits volatils et donnant un coke léger et poreux qui n'est pas le coke métallurgique, mais qui convient aux habitations. Elles sont bonnes au chauffage des fours et des gazogènes. La seconde catégorie, ou houilles demi-grasses, comprend les vraies houilles à coke résistant métallurgique. Leur flamme est courte, leur pouvoir calorifique est le plus élevé de la série. Une catégorie intermédiaire est désignée sous le nom de houilles marécales; elles servent pour les petites forges.

Les *houilles maigres* sont noires, ternes, assez dures, ont une flamme courte et donnent un coke peu abondant et pulvérulent. Le menu est si pulvérulent qu'on ne peut guère l'employer. On les mêle avec des houilles grasses. Elles constituent un bon combustible et ne donnent pas de fumée.

Les *houilles anthraciteuses* ou *anthracites* brûlent sans flamme et sans fumée. Leur température d'inflammabilité est très élevée dans l'air (800°). Elles sont noires, possèdent l'éclat métallique et ont une cassure conchoïdale.

Cette classification est à peu près celle de Grüner (1875). Elle a l'avantage de classer les houilles par la proportion croissante de leur carbone et leur âge géologique. Les houilles sèches contiennent 75-80 pour

100 de carbone; les houilles grasses de 80 à 91; les houilles maigres de 90 à 95 et les anthracites de 95 à 95.

La classification de Fleck est basée sur la quantité d'*hydrogène disponible*, c'est-à-dire sur l'excès de l'hydrogène total sur celui qui serait nécessaire à la formation de l'eau si tout l'oxygène contenu dans la houille était destiné à former de l'eau. L'*hydrogène, dit combiné*, est mesuré par la huitième partie du poids de l'oxygène. En appelant Hb, Hr et Hc les quantités ainsi définies de l'hydrogène disponible, de l'hydrogène total et de l'hydrogène combiné, on a :

$$Hb = Hr - Hc \text{ avec } Hc = \frac{1}{8} O.$$

La Compagnie parisienne du gaz, après de laborieuses expériences sur les propriétés des houilles, les a divisées (1887) en cinq catégories dont les pourcentages en oxygène étaient 5 à 6,5; 6,5 à 7,5; 7,5 à 9; 9 à 11 et 11 à 13 pour 100; les deux premières étaient les espèces propres à la production du coke; les trois dernières étaient les houilles à gaz. Hilt (1873) a rangé les houilles par leur rendement en coke en six classes. Les rendements étaient, de la première classe à la dernière, respectivement de 52,6-55,5; 55,5-60,0; 60,0-66,6; 66,6-84,6; 84,6-90,0 et de plus de 90 pour 100. Le principe est à peu près le même dans toutes ces classifications et aucune n'est pleinement satisfaisante.

ORIGINE DES HOUILLES	CARBONE	HYDROGÈNE	AZOTE	OXYGÈNE	SOUFRE	CENDRE	EAU	OBSERVATEURS
Charbons - de la Ruhr.	Silzer et Neuack I..	79,65	4,08	1,22	4,45	0,88	6,76	5,00
	llansa	80,18	5,29	0,61	8,10	0,52	4,22	1,08
Charbon de la Saar,	Germania	80,91	5,41	0,91	7,44	0,51	7,42	» F. Fischer.
	Unser Fritz I. . .	76,56	4,59	1,69	8,15	1,42	8,05	
Deister.	— II	85,15	4,84	1,32	8,74	0,42	1,55	»
	Duttweiler.	83,65	5,19	0,60	9,06	»	1,52	
Roncher.	Königshütte, tout venant	67,41	4,37	1,56	8,28	2,34	16,24	»
	— gaillette	60,27	3,27	0,68	10,72	1,22	20,85	
Silésic.	Paulus-grube. . . .	75,59	4,27	0,97	11,77	0,52	3,12	» Schwackæfer.
	Morgenroth.	60,28	3,85	1,05	13,18	0,60	3,95	
	Waldenburg	75,28	4,27	0,95	8,98	0,90	8,59	
Northumberland.	81,40	5,85	—	7,90	—	2,07	1,35	»
Charleroi.	86,40	4,68	—	5,50	—	5,55	»	»
Carmaux.	85,20	4,70	—	7,07	—	1,50	»	»
Ronchamp.	73,40	3,75	1,00	4,87	»	16,19	1,09	»
—	89,09	5,09	1,50	5,49	1,03	»	»	
Blanzy, Montceau.	66,60	4,45	13,72	»	»	10,28	4,97	» Scheurer-Kestner.
Blanzy, anthracitique.	67,04	3,01	6,59	»	»	20,91	2,01	
Creusot.	89,58	5,46	3,74	»	»	5,65	1,79	»

Dans les charbonnages, on divise le plus souvent les produits de l'exploitation 1° en *menus*, formés de poussière ou débris de petite dimension, utilisés soit comme *menus bruts*, soit comme *menus lavés* lorsque

ces derniers ont été débarrassés des matières terreuses; 2° en *gros*, divisés, suivant leur aspect, en *gros première*, *gros deuxième* et *gros troisième*; 3° en *gaillettes*, fragments réguliers intermédiaires entre les gros et les menus et généralement employés pour le chauffage domestique.

La composition des houilles est très variable. Le tableau de la page 562, emprunté en partie à l'ouvrage de Wagner, Fischer et Gautier (t. I, p. 50), donne des indications précises à ce sujet.

Dans les morceaux de houille, se trouvent emprisonnés des gaz qui peuvent y être contenus en grande quantité et sous des pressions variables. Ils sont formés en centièmes de : gaz carbonique de 0 à 5,5; oxygène de 0,1 à 0,8; azote de 2 à 20; hydrocarbures de 78 à 97. Les hydrocarbures sont formés de méthane et de ses homologues supérieurs dont nous parlerons plus loin à propos des gaz combustibles naturels. L'azote est de l'azote atmosphérique qui a été conservé dans la houille depuis l'époque de sa formation; c'est de l'air fossile, ainsi que le prouve la belle étude de Th. Schloëssing qui a montré que cet azote contenait la même proportion d'argon que l'azote de l'air (1,1 pour 100).

L'ensemble des gaz qui s'échappent de la houille constitue le *grisou* qui a causé tant d'accidents dans les mines. Certains géologues pensent que ces gaz ont pris naissance en même temps que la houille et sont des gaz de la putréfaction des matières génératrices de la houille; d'autres, que ce sont des vapeurs issues des profondeurs de l'écorce terrestre (Rigaud). On a imaginé un procédé simple (Le Châtelier) pour doser le méthane contenu dans un air grisouteux, en se fondant sur le fait qu'un mélange d'air et de méthane ne prend feu au contact d'une flamme que lorsque le mélange contient 6 pour 100 de méthane. On voit qu'avec des éprouvettes graduées dans lesquelles on introduit des volumes respectivement variables d'air suspect et de méthane pur, on peut arriver à savoir quand on a 6 pour 100 de méthane dans le mélange et, par suite, quelle est la quantité de méthane dans l'air grisouteux. Si cet air renferme plus de 6 pour 100 de méthane, on le mélange avec des volumes connus d'air pur au lieu de le mêler à du méthane.

Les cendres de la houille sont surtout argileuses, très peu phosphoreuses, la plupart du temps ferrugineuses. Le fer provient ici de la pyrite qui est incorporée à la houille. Il présente l'inconvénient de donner des cendres fusibles qui empâtent les barreaux des grilles et tombent ensuite en gouttes dans le cendrier. Le soufre des pyrites n'étant pas complètement brûlé est contenu, en partie, dans ces oxydes impurs qui attaquent les barreaux qu'ils détruisent. Les cendres sont d'autant plus colorées qu'elles sont plus ferrugineuses et plus fusibles. Leur couleur, blanche, rougeâtre ou brune, permet donc de prévoir leurs inconvénients. On peut séparer les pierrailles, mêlées au charbon, par densité dans des bassins contenant de l'eau.

On a remarqué depuis longtemps que les stocks de houille conservés à l'air, même sous des hangars, s'altéraient avec le temps dans des pro-

portions considérables et fort irrégulières. On notait quelquefois des pertes de poids, quelquefois des augmentations de poids et aussi des changements importants dans la qualité du combustible ainsi abandonné à lui-même et aux agents atmosphériques. C'est surtout Fayol qui a étudié cette question si intéressante pour les industriels.

Les conclusions générales qui découlent de ses travaux sont que les houilles, riches en matières volatiles hydrocarbonées, susceptibles de s'oxyder lentement à l'air, sont celles qui diminuent de poids le plus souvent. Ces oxydations peuvent provoquer la combustion vive du stock. Les houilles pyriteuses s'échauffent et prennent feu à l'air spontanément, mais on est revenu sur l'opinion qui tendait à considérer cette cause d'inflammabilité comme particulièrement efficace. Si les morceaux de charbon sont petits, leur combustion, par le contact de l'air, est plus facile, à moins que l'air soit assez rapidement renouvelé pour refroidir la masse que la combustion tend à échauffer. On a remarqué, en effet, que, lorsque la température du stock ne s'élève pas à plus de 170° environ, il n'y a presque pas de perte de poids. Pour éviter l'altération des stocks de houille, on réduit la dimension des tas afin que le centre ne soit pas éloigné de plus de deux mètres environ de la surface et refroidie par l'air ambiant. On peut aussi jeter le charbon sur la voûte d'une galerie voûtée ouverte aux deux bouts afin que l'air y circule. La houille est ainsi refroidie, par le contact avec la voûte, sans que le courant d'air traverse la masse du combustible. On peut imaginer d'autres systèmes fondés sur le même principe.

On étudie quelquefois, à côté de la houille, des combustibles qui s'en rapprochent plus ou moins et qui sont les suivants : l'*anthracite* qui n'est qu'une houille transformée en charbon minéral. Elle est noire, très riche en carbone (jusqu'à 94 pour 100), pauvre en hydrogène (1, 5 à 3, 4 pour 100), infusible et donnant une flamme peu éclairante. On la trouve dans la France centrale, dans les terrains dont le dépôt a précédé la période houillère et dans certains terrains métamorphiques (Anjou, Maine, région des Alpes);

L'*asphalte* est un mélange d'hydrocarbures fusible vers 100° dont les produits de distillations sont formés de matières liquides et gazeuses (bitumes, huiles minérales et gaz éclairant). Le résidu de la distillation est un mauvais combustible;

Le *Boghead* d'Écosse est un schiste noir utilisé de même pour ses produits de distillation riches en hydrocarbures que nous retrouverons en parlant des gaz d'éclairage. Le coke obtenu renferme 50 pour 100 de cendres. Le *Cannel-Coal* des Anglais est une houille imprégnée de substances bitumineuses, s'allumant et brûlant très facilement et pouvant fournir près de la moitié de son poids de substances volatiles à la distillation. L'*ozocérite* est un mélange d'hydrocarbure à consistance cireuse, fondant vers 60° et soluble dans l'éther; on la trouve à Stanik, en Moldavie, à Vienne, à Boryslaw (Galicie) dans la houillère d'Urpeth, près de Newcastle, et en France à Autun;

Le *graphite* naturel est une variété plus ou moins pure de carbone qui est rarement employée comme combustible, mais que l'on utilise pour faire certaines pâtes destinées à la confection des crayons, des creusets et des revêtements des moules que l'on veut rendre conducteurs de l'électricité.

Produit solide de la carbonisation de la houille : le coke. — Lorsque l'on calcine une houille maigre, à l'abri de l'air, on obtient un résidu pulvérulent, qui n'est pas utilisable. La même opération, faite sur une houille grasse, donne un résidu en morceaux assez résistants qu'on appelle le coke. Ce dernier représente de la houille privée de ses hydrocarbures volatils et ayant conservé toutes ses matières minérales moins une certaine quantité de son soufre parti pendant la distillation ou au moment de l'extinction. Le coke brûle sans se boursoufler. A cause de ses propriétés, le coke représente un combustible possédant un pouvoir calorifique inférieur à celui de la houille, mais ne se collant pas aux parois des fours, changeant moins brusquement de volume pendant sa cuisson et introduisant moins de soufre dans les opérations métallurgiques. Il sera donc préféré à la houille dans les opérations faites dans les fours à cuve. Pour lui retirer le peu de soufre qu'il renferme, à cause de la présence du sulfate de chaux et de la pyrite dans la houille, on a pensé à ajouter de la chaux vive ou du chlorure de sodium à cette houille. Dans le premier cas, le soufre était fixé par la chaux, dans le second, on voulait produire du chlorure de soufre volatil. Les résultats ne furent pas bons. On a dû se contenter de ne pas employer les houilles pyriteuses et de séparer, par lavages, les matières minérales mêlées aux charbons de terre. Le coke fournit une utilisation très avantageuse des menus de houille, fragments d'un emploi toujours difficile autrement et particulièrement propres au contraire à la carbonisation.

La carbonisation peut être faite en tas, en stalles, ou dans des fours. En tas, elle n'est guère praticable que pour les gros morceaux. En stalles, elle coûte 1 fr. 50 à 2 francs par tonne de coke produit, mais il y a une perte énorme de charbon brûlé. Il y a toujours avantage à faire l'opération

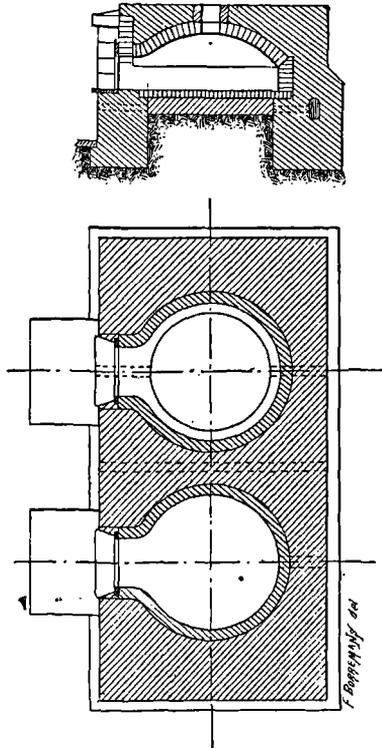


Fig. 2. — Four de boulanger.
(D'après U. Le Verrier.)

dans des fours. Quels fours doit-on choisir? Le premier employé était le four de boulanger qui présente l'avantage de donner un coke léger brillant très recherché des fondeurs au creuset et convenable pour les cubilots; mais le rendement est de 15 pour 100 inférieur à celui obtenu dans une expérience de laboratoire. Les fours les plus employés sont les fours belges. Enfin, certains modèles de Appolt, de Otto, de Knab, de Carvès, etc., doivent au moins être mentionnés pour les qualités qu'ils présentent dans des cas particuliers.

Le four de boulanger consiste, comme on sait, en une aire ovale surmontée d'un dôme portant une ouverture de chargement à son sommet. Une porte latérale permet de retirer le contenu de la sole après chaque opération (fig. 2). Le tableau suivant, emprunté à l'ouvrage déjà cité de U. Le Verrier, résume les renseignements numériques utiles à connaître.

HAUTEUR DE LA ROUILLE	DURÉE D'UNE OPÉRATION	CHARGE DE HOUILLE PAR OPÉRATION	PRODUCTION EN COKE PAR JOUR
35 centimètres.	24 heures.	1000 kilogr.	600 kilogr.
60 —	48 —	1700 —	500 —
80 —	72 —	2200 —	450 —

On doit faire une première fois du feu dans le four avant d'y introduire la houille à carboniser. Ensuite, les hydrocarbures brûlent avec

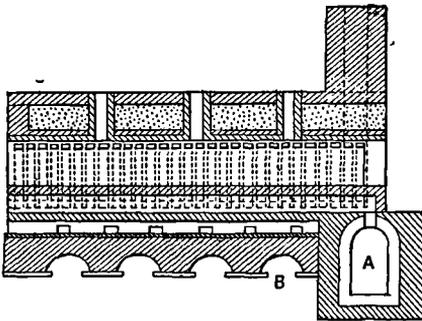


Fig. 3. — Four Coppée, coupe longitudinale.
(D'après U. Le Verrier.)

l'air qui pénètre par les fissures des portes et apportent la chaleur suffisante à l'opération. On introduit une nouvelle charge de houille dans le four encore chaud dès que l'on a retiré le coke obtenu dans l'opération précédente. Les frais sont de 2 fr. 50 environ par tonne de coke. Parmi les fours belges, le four Coppée est le plus commun. C'est de lui seul que je parlerai. Il est composé d'un couloir en maçonnerie recouvert d'une voûte à

la partie supérieure de laquelle se trouve l'ouverture de chargement. Aux deux extrémités du couloir, sont deux portes. Par l'une, pénètre un bouclier de tôle poussé par une tige de fer vers l'autre extrémité (fig. 3, 4, 5). Ainsi le défournement est facile et rapide. Il est facilité par une légère inclinaison de la sole vers la porte de sortie et par une largeur un peu plus grande de cette porte par rapport à celle de l'entrée du bouclier. Les gaz sortent par des ouvertures pratiquées dans la voûte et circulent autour

de la voûte dans les espaces qui séparent les fours les uns des autres et sous la sole. Ils entourent donc bien la masse à chauffer. Le rendement de ce four est très supérieur à celui du four de boulanger. Ainsi, si l'on doit avoir 78 parties de coke pour 100 de houille, par exemple, dans une expérience de laboratoire, le four Coppée donnera 75, tandis que le four de boulanger donnerait 65.

Les dimensions, d'ailleurs variables, peuvent être pour le couloir de carbonisation de 1^m,10 à 2 mètres pour la hauteur, 6 à 9 mètres pour la longueur. La largeur sera calculée d'après le temps que l'on voudra consacrer à la carbonisation d'un chargement en sachant qu'il faut vingt-quatre heures pour carboniser une masse s'étalant sur 40 centimètres de largeur et autant de fois vingt-quatre heures que la masse possède de fois 40 centimètres dans sa largeur. La houille, versée sur la sole, ne doit pas s'approcher de plus de 0^m,50 du sommet de la voûte. Plus la hauteur du four est grande plus le coke est dur, ce qui a de l'importance pour les opérations métallurgiques. Le modèle le plus récent a 9 mètres de long sur 0^m,40 de large et 1^m,45 de haut.

Les houilles les meilleures pour le coke sont les houilles demi-grasses, car plus la houille est maigre, plus le coke qu'elle donne est dur et abondant, mais il ne faut pas employer des houilles anthraciteuses seules. On les mélange avec du brai ou du goudron parce qu'elles seraient difficiles à carboniser. On fait quelquefois des mélanges de houilles ; ces mélanges doivent être très homogènes. Avant de faire la carbonisation, on effectue le lavage de la houille si elle contient plus de 10 pour 100 de cendres et on la pulvérise quelquefois avec le broyeur Carr. Ces opérations préparatoires reviennent de 0 fr. 50 à 2 francs par tonne selon la qualité du produit traité. Pour éteindre le coke sorti du four, on l'arrose avec des lances en

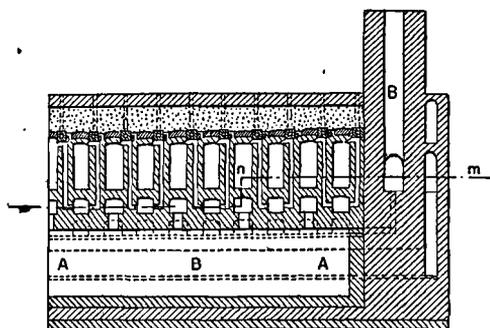


Fig. 4. — Four Coppée, coupe transversale.
(D'après U. Le Verrier.)

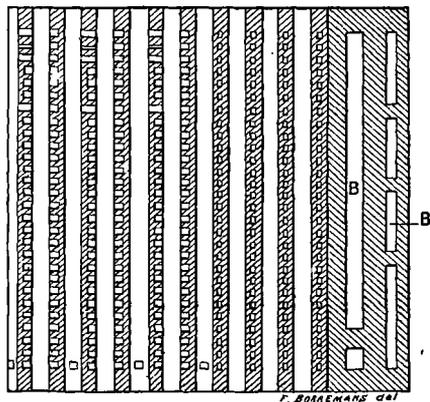


Fig. 5. — Four Coppée, coupe horizontale.
(D'après U. Le Verrier.)

évitant un excès d'eau, ou bien on plonge un panier en tôle contenant le coke chaud dans un réservoir d'eau pendant quelques minutes. Le coke ne doit pas retenir plus de 5 pour 100 d'eau. On le charge ensuite dans les wagons avec des pelles formées d'un treillage dont la maille mesure 3 à 4 centimètres afin d'éliminer le petit coke qui se vend moins cher.

Le coke a une couleur grise et il ne doit pas tacher les doigts. Son pouvoir calorifique est de 800 calories et il ne s'enflamme qu'au rouge blanc. Les cendres ne doivent pas dépasser 12 pour 100 pour le coke métallurgique et 6 pour 100 pour le coke destiné aux machines à vapeurs.

Le prix du coke est très variable. On peut calculer approximativement le prix de la tonne de coke en ajoutant 5 francs au prix du poids de houille nécessaire pour faire une tonne de coke. Le prix du coke varie de 18 à 52 francs la tonne. Le coke métallurgique vaut un peu plus de 20 francs en moyenne.

On peut encore préparer le coke dans des cornues disposées de manière que les produits volatils de la distillation de la houille ne soient pas brûlés mais recueillis. Les cornues sont alors chauffées par un foyer extérieur. C'est le procédé des usines à gaz. Le gaz de houille, après les purifications nécessaires, a la composition moyenne suivante :

CO ²	4,72
CO	8,21
H ₂	50,10
CII ⁴ et Az.	35,00
C ⁶ H ⁶	1,06
Carbures divers	3,81
	100,00

On a aussi fabriqué du coke au moyen de houilles comprimées*.

Fabrication du coke au moyen de houilles comprimées. — C'est dans la haute Silésie que ce procédé a été appliqué tout d'abord : dans cette région en effet, et surtout dans la partie polonaise, on n'exploitait qu'une houille maigre absolument impropre à la fabrication du coke. Même en avançant vers l'Ouest, où le charbon devient plus gras, on n'arrivait qu'à obtenir un coke friable et de mauvaise qualité. On a essayé de mouiller la houille avant la calcination. Mais avec ce procédé, la durée des fours est notablement diminuée; de plus, l'évaporation de l'eau entraîne la consommation d'une quantité supplémentaire de chaleur. On a donc imaginé de comprimer, ou plutôt de pilonner le charbon même dans des caisses en tôle, de manière à former un gâteau compact qui est enfourné rapidement. Le travail, d'abord effectué à la main, a été remplacé bien vite par un pilonnage électrique. Deux types de machines (Voy. *Stahl und Eisen*, 1903, n° 21) sont employés pour cet usage : la machine de Kuhn à Bruch (Westphalie) et celles de Brinck et Hubner à Mannheim.

(*) CHABRIÉ, *La science au XX^e siècle*, 1904.

Le pilon est fixé à une tige en bois soulevée alternativement au moyen de deux galets de friction. Le mouvement est commandé par un moteur électrique. Le pilon donne environ 70 coups à la minute, et consomme deux chevaux; son poids habituel est de 60 kilogrammes, sa hauteur de chute de 50 centimètres. Ce procédé intéressant, créé pour les houilles maigres, a été appliqué avec succès aux houilles grasses, contenant jusqu'à 15 pour 100 de matières volatiles. Ce système a été essayé dans une usine du sud-ouest de la France (A. Pourcel, *Revue de métallurgie*, mai 1904). La houille grasse et calcinée dans un four Otto, à récupération de sous-produits, donne, à l'emploi du haut fourneau, une économie considérable : il fallait, par tonne de fonte, 1250 kilogrammes de coke fabriqué aux fours Coppée; avec le coke fabriqué aux fours Otto et au moyen de houille comprimée, 1050 kilogrammes suffisent, d'où une économie de près de 20 pour 100. On a beaucoup discuté la raison de cette économie. On a cru la trouver dans l'augmentation de densité du coke : le poids spécifique effectif du coke de houille comprimée est en effet de 0,91 au lieu de 0,72 qui est celui de l'ancien coke. La charge de minerai séjourne donc plus longtemps dans le fourneau. Mais ce qui montre que cette interprétation n'est pas la bonne, c'est qu'avec le charbon de bois, dont la densité n'est pas la moitié de celle du coke, on obtient un meilleur rendement; de même avec le coke de meule, de faible densité. Thörner a essayé d'expliquer le pouvoir réducteur plus ou moins grand des cokes par la plus ou moins grande quantité de produits volatils qu'ils contiennent. Mais c'est encore une hypothèse erronée : le coke, fabriqué dans les fours à récupération, est celui qui renferme le moins de matières volatiles.

D'après Pourcel, ce qui explique l'économie réalisée par le coke de houille comprimée, c'est sa faculté de résister à haute température à l'action de l'acide carbonique. Cette propriété ne semble pas en rapport avec la densité du produit mais plutôt avec la température à laquelle il a été calciné. Quoi qu'il en soit, l'expérience montre que, tandis que les cokes ordinaires perdent de 3 à 4 pour 100 de leur poids dans l'acide carbonique à 950°, les cokes, fabriqués aux fours Otto après compression, ne perdent, à la même température, que 1,35 pour 100. On comprend ainsi que la charge de charbon arrive sans-perte sensible au niveau des tuyères, et soit employée intégralement à la réduction du minerai, sous forme d'oxyde de carbone.

CHARBON DE CORNUE

C'est le charbon qui incruste les parois intérieures des cornues à gaz. Il est très dur, très bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. On l'emploie dans les piles de Bunsen, comme électrodes, comme matière première pour la construction d'objets réfractaires, comme combustible capable de donner beaucoup de chaleur sans laisser de quantités appréciables de cendres.

FABRICATION DES AGGLOMÉRÉS

On a pensé à utiliser les menus des houilles maigres ou anthraciteuses en les agglomérant au moyen d'un liant. Ces menus sont doués d'un très fort pouvoir calorifique, mais ne se prêtent pas à la transformation en coke. L'agglomération consiste en deux séries d'opérations qui sont la préparation de la pâte et le moulage. Pour préparer la pâte, on mêle, avec beaucoup de soin, les menus de houille avec du *brai* dans la proportion de 5 à 10, quelquefois 12 et exceptionnellement de 20 pour 100. Le *brai* est le résidu de la distillation du goudron faite en ne dépassant pas 200° ou au plus 280°. Dans le premier cas, le goudron a perdu 25 pour 100 de son poids et laisse un résidu fusible à 100°; dans le second, il perd 40 pour 100, et son résidu n'est que ramolli à 100°. On fait plus souvent usage du *brai gras* résultant de la première de ces deux opérations; le produit de la seconde s'appelle le *brai sec*. On mêle, avec un distributeur automatique quelconque, le menu de houille et le brai qui sont mélangés intimement par une vis d'Archimède qui les entraîne dans un couloir où ils sont portés à une température d'environ 100° puis séchés par un courant d'air chaud. L'appareil de chauffage est un four cylindrique renfermant un agitateur en fer. On se sert aussi de fours tournants, à Blanzay par exemple. La masse passe ensuite dans les appareils de moulage où elle subit une pression de 100 à 150 atmosphères. Il n'est pas mauvais, pour le moulage, que la pâte renferme 2 pour 100 d'eau, mais il ne faut pas que la proportion de l'eau atteigne 5 pour 100. Les machines à mouler qui tendent à remplacer les autres sont la machine Couffinhal et la machine Bouriez. Le prix de fabrication d'une tonne de briquettes varie de 7 à 12 francs, sans compter le prix du lavage d'une tonne de houille.

Le *charbon de Paris* est formé d'un aggloméré de tan épuisé, de poussière de charbon, de résidus d'usines à gaz malaxés avec du goudron, avec cette particularité que l'aggloméré subit ensuite la carbonisation dans des fours à moufle. Il continue à brûler à l'air, après avoir été allumé, ce que ne fait pas le coke.

Le *charbon de bois comprimé* est un aggloméré de poussier de charbon de bois, de salpêtre et de dextrine. L'idée première de la fabrication des briquettes est due à Marsais et Ferrand (1853). Les résultats obtenus par Marsais, ne furent heureux que vers 1842. On peut faire des briquettes avec des lignites et des tourbes.

Pour les lignites, on fait un mélange de lignites, de houille et de brai. Les lignites bitumineux peuvent être chauffés jusqu'au ramollissement sans aucune addition puis comprimés jusqu'à 1200 atmosphères.

L'agglomération de la tourbe est nécessaire si l'on veut s'en servir sur les grilles de nos foyers. Le brai n'est pas nécessaire. La pression à exercer au moulage n'a pas besoin d'être considérable. On peut, à la rigueur, faire le moulage à la main. L'usage tend de plus en plus à se généraliser en Amérique de comprimer en briquettes les minerais ou les

combustibles destinés aux opérations métallurgiques. Ce procédé permet d'utiliser des minerais très menus, d'un emploi très dangereux, suivant les méthodes ordinaires. Parmi les machines construites dans ce but, celle qui est la plus employée est l'« Improved Mineral » de la société Ghisholm, Boyd et White de Chicago. La description que nous en donnons est empruntée à la *Revue de Chimie industrielle* (mai 1904). L'installation nécessaire pour la fabrication des briquettes comprend :

1° Un réservoir à chaux éteinte, avec agitateur mécanique;

2° Un deuxième réservoir avec agitateur, où se mélangent la chaux et le minerai, en proportion automatiquement dosées;

3° La machine à briquette proprement dite : elle se compose d'une cuvette cylindrique de 2^m,30 de base et de 1 mètre de hauteur; au centre, un axe vertical supporte deux palettes horizontales (ramasseurs) et deux axes portant deux meules de 2 800 kg chacune. Le mélange, distribué latéralement par une trémie, est envoyé par les ramasseurs sous les meules. Au fond du cylindre, se trouve un disque horizontal tournant autour d'un axe vertical situé sur le bord extérieur de la cuvette. Ce disque est percé de 72 trous régulièrement disposés, qui forment les matrices où sera comprimé le mélange. Celui-ci, envoyé par les ramasseurs sur le disque, est écrasé par les meules. Après le passage de celui-ci, un piston plongeur le comprime dans les matrices. Le disque avance de 1/24 de tour à chaque tour de meule : chaque matrice reçoit donc six fois le passage de la meule et la pression consécutive du piston plongeur. Après quoi, la briquette est entraînée par le disque hors du cylindre, jusqu'au moment où un autre piston la fait tomber sur une toile sans fin qui la transporte aux wagonnets. On obtient ainsi des agglomérés en forme de galettes cylindriques*.

COMBUSTIBLES LIQUIDES

LES HUILES MINÉRALES DE PÉTROLE

On trouve, dans les textes des auteurs anciens, des récits relatifs à des nappes d'huile qui auraient été exploitées dans la partie méridionale et orientale de l'Europe. Il convient de rappeler, qu'avant 1859, qui est la date fameuse du début de l'exploitation des pétroles d'Amérique, Selligues avait, en 1852, proposé de remplacer l'huile végétale par l'huile minérale provenant des schistes d'Autun et qu'il avait imaginé, à cette époque, une lampe destinée à brûler le pétrole. C'était la première lampe de ce genre.

C'est en 1859 que Drake fit construire le premier puits à Titusville (Pennsylvanie) où l'on découvrit une nappe de pétrole qui attira tout de suite l'attention des spéculateurs. Ce filon donnait 1500 litres en vingt-

* CHARRIÉ, *La Science au XX^e siècle*, 1904.

quatre heures et se trouvait à 25 mètres de profondeur. A 200 mètres au-dessous du sol, de véritables lacs du précieux liquide furent exploités, et plus de 300 compagnies industrielles se fondèrent à New-York seulement, pour la mise en valeur des gisements pétrolifères de la vallée de l'Alleghany.

Production comparée de divers États de l'Amérique du Nord.

(Extrait de l'ouvrage de P. MIRON, *Les huiles minérales.*)

ANNÉES	PENNSYLVANIE et NEW-YORK	WEST VIRGINIA	OHIO	KENTUCKY TENNESSEE et autres États	CALIFORNIE	TOTAL pour les ÉTATS-UNIS	CANADA
	barils.	barils.	barils.	barils.	barils.	barils.	barils.
1875	8 787 514	3 000 000	200 000	»	175 000	12 162 514	220 000
1876	8 968 906	120 000	31 736	»	12 000	9 132 669	312 000
1877	13 135 475	172 000	29 888	»	13 000	13 350 563	312 000
1878	15 163 462	180 000	38 179	»	15 227	15 396 868	312 000
1879	19 685 176	180 000	29 112	»	19 858	19 914 146	575 000
1880	26 027 631	179 000	38 940	»	40 552	26 286 123	350 000
1881	27 376 509	151 000	33 867	»	99 862	27 661 238	275 000
1882	50 053 500	128 000	39 761	»	128 636	30 349 897	275 000
1883	25 128 389	126 000	47 652	»	142 857	23 444 878	250 000
1884	23 772 209	90 000	90 081	»	262 000	24 214 290	250 000
1885	20 776 041	91 000	630 000	»	325 000	21 842 041	250 000
1886	25 798 000	102 000	1 782 970	225 000	377 145	28 285 115	250 000
1887	22 550 193	145 000	5 018 015	51 817	678 572	28 249 597	868 343
1888	16 484 668	119 448	10 000 868	310 612	690 333	27 615 929	772 392

Avant l'entrée des pétroles américains sur le marché du monde, les produits similaires de la Russie avaient été utilisés, mais on peut dire que ce fut sous l'influence de la concurrence, que leur exploitation se développa, surtout lorsque l'Etat russe cessa d'exercer son monopole et se décida à vendre les terrains où se trouvaient les sources de pétrole.

Production de la Pensylvanie.

ANNÉES	PRODUCTION en barils De 159 litres.						
1859	2 000	1865	3 721 000	1871	5 531 000	1877	13 045 000
1860	200 000	1866	3 732 000	1872	6 357 000	1878	15 366 000
1861	2 110 000	1867	3 583 000	1873	9 932 000	1879	19 827 000
1862	3 055 000	1868	3 716 000	1874	10 883 000	1880	26 048 000
1863	2 610 000	1869	4 351 000	1875	8 801 000	1881	27 238 000
1864	2 150 000	1870	5 371 000	1876	9 015 000	1882	30 460 000

Production de la Russie.

ANNÉES	PRODUCTION en tonnes.						
1870	18 000	1876	192 000	1882	800 000	1888	2 894 090
1871	32 000	1877	252 000	1883	900 000	1889	5 312 000
1872	48 000	1878	352 000	1884	1 440 000	1890	5 856 000
1873	80 000	1879	400 000	1885	1 856 000	1891	4 640 000
1874	96 000	1880	496 000	1886	2 320 000	1892	4 768 000
1875	116 000	1881	656 000	1887	2 656 000		

Il convient aussi de citer les exploitations beaucoup moins importantes de la Galicie qui sont connues depuis fort longtemps et qui ont été poussées plus activement au XIX^e siècle. Le gisement a 500 kilomètres de longueur sur 55 kilomètres de largeur.

On trouve du pétrole aux États-Unis, au Canada, dans l'Amérique du Sud, en Extrême-Orient, dans les îles océaniques voisines de l'Asie, au nord et au nord-ouest de l'Afrique (Tunisie et Égypte). Les sources de pétrole de l'Amérique du Nord paraissent devenir moins abondantes.

En Europe, après la région de la Caspienne, il convient de citer surtout l'Allemagne et particulièrement la région rhénane (Pechelbronn), les provinces polonaises de l'Autriche, la Roumanie et la France. Mais la France n'exploite sérieusement que le bitume asphalté à Seyssel (Ain), et un produit moins important, l'ozokérite, à Autun. On ne trouve pas le pétrole à la surface du sol ; il est même rare de le rencontrer en couches minces à la surface des eaux.

Le pétrole imprègne des sables qui sont souvent à une certaine profondeur au-dessous du sol, ou est contenu en grandes masses liquides dans des cavités souterraines. Il y est alors souvent en compagnie d'eau salée qui se trouve, à cause de sa densité, sous le pétrole. Souvent aussi, au-dessus de la nappe de l'huile minérale, des gaz hydrocarbonés sont accumulés sous pression. C'est ce qui explique pourquoi, lorsque l'on perce un trou de sonde dans des terrains pétrolifères, on peut voir jaillir, selon l'endroit où l'extrémité de la sonde a pénétré, de l'eau salée, du pétrole ou des gaz ou successivement et, dans le même ordre, les trois substances énumérées plus haut. Les sables, imprégnés de pétrole, ont été rencontrés surtout près de Washington.

Il y a plusieurs hypothèses pour expliquer la formation du pétrole. Hunt admet que le pétrole résulte de la décomposition des matières organiques animales ou végétales renfermées dans la couche géologique où on le trouve à notre époque. Des débris organiques recueillis dans les terrains voisins du pétrole par Hunt, puis leur examen microscopique par Wall semblent appuyer cette manière de voir. Engler a complété cette théorie en émettant l'idée que le pétrole est le produit de l'action d'une

forte chaleur sur les matières organiques génératrices subissant à la fois l'effet de pressions considérables. Cette hypothèse a été appuyée par des expériences consistant à distiller sous pression des matières grasses provenant d'animaux marins. 492 kilogrammes d'huile de foie de morue, de densité 0,93, ont été distillés sous une pression de 10 atmosphères vers 320-400°. On put ainsi recueillir, après rectification, du *pentane*, de l'*hexane* et de l'*octane normaux* provenant de 299 kilogrammes d'une huile brute obtenue dans la première distillation.

Il y a lieu de remarquer que le pétrole imprègne beaucoup plus souvent les sédiments à faune pélagique que les sédiments continentaux. Il y a donc des raisons pour admettre que des débris organiques d'animaux, et peut-être de végétaux marins, ayant été recouverts d'alluvion et s'étant d'abord décomposés en matières grasses et sels ammoniacaux, ont subi ensuite des forces analogues à celles dont nous venons de parler.

Une autre hypothèse est celle qui est fondée sur la réaction de l'eau sur les carbures métalliques ou de l'hydrogène sur les acétylures alcalins. Les expériences de Moissan sur la synthèse des carbures métalliques au four électrique par réduction des oxydes de ces métaux, et celles dans lesquelles ce savant a montré que l'eau peut donner des carbures saturés (le carbure d'aluminium donne du méthane avec l'eau) avec les carbures des métaux, justifient la première partie de cette hypothèse.

La transformation des acétylures alcalins par l'hydrogène peut donner de l'acétylène qui, sous l'influence de la chaleur et de l'hydrogène, fournit, d'après les beaux travaux de Berthelot, des produits de condensation et d'addition analogues ou identiques aux pétroles.

Il reste à rappeler l'hypothèse de Mendeleeff qui considère les pétroles comme produits par l'action de l'eau sur le carbure de fer. Seulement nous rappellerons que Moissan a établi que le carbure de fer Fe^5C n'est pas attaqué par l'eau ni par une solution de chlorure de sodium à la température de 150°. Enfin, nous indiquerons que de Humboldt, dès 1804, a cherché à expliquer la formation des pétroles par suite des phénomènes volcaniques. Cette théorie est justifiée par ce fait que les produits gazeux, rejetés par les volcans, contiennent des chlorures alcalins, des acides sulfureux et chlorhydrique, de l'acide carbonique, de l'hydrogène et des carbures d'hydrogène. Or, dans les *poches* de pétrole, on trouve de l'eau salée et des gaz, et, dans le sol contenant les *poches*, on a souvent rencontré le soufre.

Enfin, nous citerons les recherches plus récentes de Sabatier et Senderens qui ont obtenu des liquides comparables aux pétroles, en faisant passer un mélange d'acétylène et d'hydrogène sur du nickel pulvérulent maintenu à 100°. Ce nickel doit être réduit récemment et à température peu élevée. Il se forme, dans ces conditions, un mélange de gaz forméniques et de carbures éthyléniques et un liquide incolore possédant l'odeur du pétrole et qui distille à 140°.

Les débris volcaniques sont aussi imprégnés de naphhte.

De toutes ces théories appuyées sur des faits d'expérience et d'observation, la conclusion qui se dégage est que les dépôts de pétrole peuvent bien avoir plusieurs origines.

Propriétés physiques des pétroles. — Les huiles de pétrole sont des liquides possédant un coefficient de viscosité extrêmement variable. Leur couleur peut être d'un jaune ambré clair et aussi d'un brun rougeâtre plus ou moins foncé. Toutes ont une fluorescence verte. Leur odeur, dont l'intensité est très variable, se rapproche de celle de l'ail. Leur densité oscille de 0,766 à 0,975, avec cette remarque que les pétroles d'Amérique sont plus légers (ils ne dépassent pas 0,905) que les pétroles russes dont la densité ne descend pas au-dessous de 0,845.

La connaissance du coefficient de dilatation a une importance d'autant plus grande qu'il est toujours assez élevé et qu'on doit avoir soin de ne pas trop emplir les récipients contenant le pétrole. Il est représenté en moyenne par le nombre $K = 0,0008$ avec des différences pouvant aller à plus d'une unité de l'ordre des dix-millièmes. Le pouvoir calorifique varie de 8916 à 10180 calories; les huiles russes ont un pouvoir calorifique supérieur à celui des huiles américaines d'une manière générale, et en s'appuyant sur les déterminations de Sainte-Claire Deville. La tension de vapeur est d'autant plus élevée que les huiles naturelles contiennent plus de matières volatiles en dissolution; aussi cette tension est-elle rarement nulle même à 0°. La viscosité est la qualité dont dépend l'application que l'on doit faire d'une huile de pétrole. Est-elle faible, l'huile sera propre à l'éclairage et au chauffage; est-elle forte, elle servira d'huile à graisser. On mesure la viscosité par le temps que met une huile à s'écouler d'un tube de calibre déterminé en comparant les temps relatifs à l'écoulement d'une quantité déterminée de chacune des huiles. L'huile qui sert de terme de comparaison est l'huile de navette (tables de Davenport Redwood).

Propriétés chimiques. — Si nous laissons de côté, pour le moment, les gaz des puits de feu que nous retrouverons plus loin sous le nom de combustibles gazeux, nous pouvons dire que les huiles de pétrole contiennent surtout des carbures saturés auxquels s'ajoutent des carbures éthyléniques, acétyléniques et benzéniques et les produits d'oxydation de nitrification et de sulfuration de ces carbures. L'azote est toujours à l'état de traces, 0,02 à 1,1 pour 100 au plus; on ne sait pas à quel état il se trouve. Cependant Carnegie, à Pittsburg, y a décelé du carbonate d'ammoniaque. Markownikoff a trouvé jusqu'à 5,25 pour 100 d'oxygène dans une huile russe. Sur les lacs de pétrole, on trouve toujours une couche d'asphalte qui renferme jusqu'à 10,34 pour 100 d'oxygène et pourrait bien être un produit d'oxydation des parties liquides du pétrole. Boussingault a décelé deux principes dans l'asphalte: l'un solide, l'asphaltène $C^{22}H^{32}O^5$, et l'autre liquide, c'est le pétrolène $C^{20}H^{32}$ bouillant à 280°. Le soufre paraît être à l'état de combinaisons thiophéniques dans l'huile rectifiée (Friedel et Crafts, Krämer). Nous verrons combien il est difficile

de l'éliminer en totalité. C'est dans l'huile de pétrole de Terra di Lavoro (Italie) qu'Engler a obtenu les plus fortes proportions de pétrolène (1,50 pour 100).

Les carbures saturés constituent presque seuls les éléments hydrocarbonés des pétroles américains. Les carbures cycliques se rencontrent surtout dans les gisements de Bakou.

Les analyses centésimales ont donné (d'après F. Miron, *loc. cit*) :

	C	H	O	Az
Huile de Virginie.	85,2	15,2	3,6	»
— lourde de Pensylvanie.	84,9	15,7	1,4	»
— d'Alsace (Pechelbronn),	85,6	9,6	4,5	0,25
— de Bakou	87,4	12,5	0,1	»
— de Galicie.	82,2	12,1	5,7	»

En général, quand on distille une huile de pétrole naturelle, on observe une distillation fractionnée qui ne présente rien d'anormal jusqu'à 300°-350°, puis on note une décomposition; c'est le *Cracking* des Américains. Le résidu est formé de goudrons et, si l'on élève davantage la température, on obtient du coke. Les carbures éthyléniques passent avant les acétyléniques que suivent les carbures aromatiques. L'acide sulfurique éclaircit l'huile de pétrole, l'échauffe, et laisse un résidu d'un goudron spécial (goudron acide).

Exploitation de l'huile de pétrole. — On fait des trous dans le sol avec des sondes spéciales jusqu'à ce que la sonde rencontre le contenu liquide des poches pétrolifères. Lorsque les gaz de la poche ne sont pas sous une pression suffisante, on doit pomper l'huile de pétrole pour l'extraire. Cette opération se fait plus souvent en Amérique qu'en Russie où les gaz sont plus abondants et où les poches sont moins éloignées de la surface du sol (200 mètres en Russie, quelquefois 700 mètres en Amérique). Lorsque le forage doit être fait dans un sol perméable, peu incliné et à une faible profondeur, on fait le *forage à la corde* à main d'homme avec un trépan et une curette emmanchés successivement à l'extrémité d'un fléau manœuvré à la main. Pour un forage profond, on pratique dans un terrain dur ou incliné, on fait l'opération à la vapeur avec un matériel plus compliqué. Il faut une machine à vapeur de 10 à 15 chevaux de force.

Une fois le forage fait, on procède au tubage, c'est-à-dire à l'introduction de tubes de bois ou mieux de tôle qui maintiennent les terres qui obtureraient le trou de sonde par leur éboulement. Les tubes sont enfoncés à l'aide d'un mouton. Le prix d'un forage, en y comprenant le tubage, varie de 7500 francs à 22 500 francs selon la profondeur du puits, au moins dans les cas qui n'ont rien d'exceptionnel. On dispose des coffrets à soupape aux extrémités du puits.

En Russie, où les gaz sont abondants, il peut arriver qu'on ne puisse régler le départ violent de l'huile et que les gaz s'enflammant au contact

de la moindre flamme occasionnent des incendies fort graves. Dans les cas où l'on doit pomper le pétrole, il arrive un moment où la poche est vidée. On y fait alors le vide afin que le pétrole qui imprègne les terrains voisins vienne s'écouler dans la poche d'où l'on pourra le retirer en le pompant.

Le pétrole retiré contient des matières terreuses. On l'en débarrasse par un dépôt dans des grandes citernes de 10 000 000 de litres de capacité, puis on le charge dans des bateaux-citernes ou des wagons-citernes et on l'expédie au port le plus proche. En Amérique, on envoie directement le pétrole, des bassins de dépôt au port d'embarquement, au moyen de canalisations en métal qu'on appelle *pipe-lines*. Il faut un système de pompes aspirantes et foulantes pour faire cheminer le pétrole dans des canalisations de plusieurs centaines de kilomètres. Les pompes de refoulement travaillent en général à une pression de 100 atmosphères.

Distillation des huiles de pétrole. — Lorsque l'on distille de l'huile de pétrole brute, on obtient des *gaz non condensables* à la température ordinaire, puis de l'*éther de pétrole* passant de 45° à 70°, de l'*essence minérale* de 70 à 120° (servant aux lampes à éponge), de l'*huile lampante* de 150 à 280°, de l'*huile lourde* de 300°-400°. Toutes ces substances sont liquides. La dernière est visqueuse. Elles sont formées, en général, de carbures saturés jusqu'à l'huile lampante qui contient du décane. Au-dessus de 300°, commence à passer la *paraffine* solidifiable en une masse blanche fusible à 55°-65°; puis on recueille des *goudrons*, du *coke de pétrole* et enfin de la *vaseline* si l'on fait la distillation des résidus de pétrole dans certaines conditions sur lesquelles nous reviendrons.

Nous indiquerons rapidement comment on fait la rectification et l'épuration des huiles brutes de pétrole par le procédé américain et par la méthode russe. Une disposition usitée en Amérique est la chaudière à 16 foyers. Une énorme chaudière de 10 mètres de diamètre et de 3^m,53 de hauteur contient le pétrole. Elle est chauffée par 16 foyers afin que la température soit bien également répartie sur la surface de chauffe. Les résidus sont retirés par un trou d'homme placé à la partie inférieure de la chaudière. Pour pouvoir distiller d'une manière continue, on a imaginé des batteries de 18 chaudières de 150 hectolitres de capacité. Le liquide passe de l'une dans l'autre de manière que le résidu de la distillation ne se trouve que dans la dernière. Chaque chaudière communique avec le condenseur. Celui-ci est formé d'une série de serpentins réunis dans une bache en tôle continuellement traversée par de l'eau froide. Les serpentins débouchent dans un collecteur communiquant avec les réservoirs de dépôt. Il faut un serpentin de 350 mètres de long sur 16 centimètres de diamètre pour une chaudière de 100 hectolitres.

Les benzines, c'est-à-dire, les produits de densité inférieure à 70° Baumé et passant au-dessous de 120°, sont rectifiées dans un alambic chauffé à

la vapeur. Le résidu de la distillation est jeté, lorsqu'il est encore chaud, dans une bêche contenant de l'eau froide afin de séparer le coke de la partie liquide qui sera redistillée et divisée en deux parties dont la première (un quart environ) sera traitée pour *huile lourde*, la seconde est appelée *huile de paraffine* et sera employée à la préparation de la paraffine et des huiles de graissage. La paraffine sera séparée après refroidissement des huiles de graissage par expression dans un sac à la presse hydraulique puis décolorée au noir animal et cristallisation dans la benzine à froid.

L'huile lourde est divisée par distillation en quatre produits différents dont les deux premiers retournent à la chaudière à huile brute, le troisième sert à graisser les organes des machines fonctionnant sous faible pression, le quatrième donne un coke.

On purifie tous les produits de distillation de l'huile brute par l'acide sulfurique qui fixe les bases et détruit un peu les composés sulfurés; puis on lave l'huile à grande eau. On traite ensuite par le carbonate de soude qui enlève les traces d'acide et fixe aussi une certaine quantité de soufre. On agite le mélange d'acide et d'huile au moyen d'un courant d'air comprimé. On soutire alors par la tubulure du bas l'acide et les goudrons acides. Les goudrons acides seront battus plusieurs fois avec de l'eau, puis séparés de l'eau de moins en moins acide et enfin mélangés avec un peu de chaux qui achèvera de les neutraliser et permettra leur emploi comme combustible pour chauffer les chaudières. Pour achever de désulfurer les huiles lourdes déjà traitées par l'acide sulfurique et par le carbonate de soude, on les redistille en présence d'oxyde de cuivre ou d'oxyde de fer et de cuivre (mélange de Frasch). Il se forme alors des sulfures de ces métaux qui sont transformés de nouveau en oxydes après avoir été broyés, séparés des liquides au filtre-pressé et enfin grillés dans un four.

La méthode russe de traitement des huiles brutes diffère de la méthode américaine en ce qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau surchauffée. Cela a pour but d'entraîner plus facilement les parties lourdes qui sont plus abondantes dans les huiles russes et de leur éviter un contact trop long avec la paroi de la chaudière. Les huiles russes donnent, en moyenne, 5 à 10 pour 100 de gazoline et essences légères, 52 à 53 pour 100 d'huile lampante et 10 à 50 pour 100 d'huile lourde. Les produits légers atteignent 15 pour 100 dans les huiles américaines.

La vaseline est un produit de la distillation des huiles brutes obtenues d'une manière un peu spéciale. On peut opérer de deux façons différentes : ou bien on décolore l'huile brute par le noir animal et ensuite on la distille à la vapeur d'eau surchauffée en ne conservant que les parties lourdes, ou bien, on ne décolore par le noir que le résidu de la distillation ordinaire du pétrole et ensuite, on distille ce résidu décoloré au moyen de la vapeur d'eau. Dans les deux cas, on obtient la vaseline brute que l'on décolore encore au noir. Le produit se ramollit à 50° et sa viscosité, 5 fois supérieure à celle de l'eau à 45°, diminue au point d'être comparable à celle de ce liquide à 100°.

HUILE DE SCHISTE

Les schistes bitumineux distillés donnent, comme les pétroles bruts, des gazolines, des huiles lampantes, des huiles lourdes et de la paraffine. Ceci fut découvert par Laurent et l'industrie utilisa cette propriété dès 1830. Les schistes de cette catégorie sont traités à Autun (Saône-et-Loire), à Bruxières-la-Gruc (Allier), dans le Doubs et en Écosse (golfe de la Forth, à Boxburn). On en trouve aussi en Allemagne et en Norvège. Le boghead est souvent mêlé au schiste bitumineux. On le vend pour enrichir le gaz et fabriquer le gaz riche.

Si l'on distille le schiste, on recueille des hydrocarbures, une eau ammoniacale qui sera transformée en sulfate d'ammoniaque, sel qui sera vendu, et des gaz permanents. Le résidu est surtout minéral, riche en silice et en alumine, et contenant de la potasse (jusqu'à 4,5 pour 100 quelquefois), du fer (5,5 pour 100) et du carbone (5,65 pour 100). Après exposition à l'air, il peut servir d'engrais. Le goudron, obtenu par la distillation du schiste, renferme des alcaloïdes, des dérivés pyridiques, des phénols et des produits renfermant du soufre. Chesneau a montré que l'on pouvait doubler le rendement en huile et en ammoniaque de la distillation d'un schiste en faisant cette opération en présence d'un excès de vapeur d'eau. L'huile lampante, obtenue par distillation et possédant une densité de 0,870, sert pour l'éclairage des phares.

On distingue parmi les procédés, suivis pour la distillation des schistes, le procédé français et le procédé écossais. La cornue française est un parallépipède en fonte de 3^m,50 de hauteur sur 1^m,56 et 0^m,40 pour les autres dimensions. Le combustible qui alimente le foyer est formé des gaz permanents provenant de la distillation et du résidu d'une opération précédente.

L'appareil écossais de Yung Bilby est beaucoup plus compliqué. Quatre fours à schiste, entourant un gazogène, sont bloqués dans un même massif en maçonnerie. Les cornues sont en terre réfractaire ou en fer. De la vapeur d'eau surchauffée est introduite dans la masse en distillation. La cornue écossaise est d'un quart plus grande que la cornue française. Le rendement est beaucoup plus grand avec l'appareil écossais. Les huiles écossaises valent le travail nécessaire pour l'extraction de la paraffine; ce n'est pas le cas des huiles françaises.

HUILE DE LIGNITE

Si l'on chauffe, dans un four à cuve, du liquide, de manière à aspirer les produits de la distillation, au moyen d'une tubulure centrale, en consommant comme combustible, d'une part, une partie de lignite, d'autre part, les gaz permanents provenant de la distillation qu'on renvoie dans la partie basse de la cuve, par une petite tubulure latérale, on obtient un certain nombre de produits hydrocarbonés. Ces produits donnent des

huiles lampantes, légères et lourdes, des huiles à graisser, de la créosote, de la poix et du goudron.

Cette exploitation, qui se fait dans quelques usines de France, est surtout une industrie allemande. C'est en Allemagne, à Weissenfels, qu'elle a été créée.

GOUDRON DE HOUILLE

Le goudron de houille est produit dans l'industrie du gaz d'éclairage, dans la préparation du coke destiné à la métallurgie lorsque l'on emploie des appareils permettant de récupérer les produits, dans les fours à cuve servant à la métallurgie lorsqu'ils sont munis de récupérateurs permettant de recueillir les goudrons; ceci se fait surtout en Écosse, et l'on appelle ce goudron le *goudron des hauts-fourneaux*. Enfin, dans les gazogènes (gaz à l'air et gaz à l'eau), on recueille aussi ce qu'on appelle le *goudron des gazogènes*. Ces huiles sont presque noires à cause du noir de fumée dont elles sont imprégnées. Elles ont l'odeur de la créosote et elles renferment des carbures aromatiques, tels que l'anthracène et le naphthalène.

COMBUSTIBLES GAZEUX

GAZ NATURELS

On connaît, depuis la plus haute antiquité, des dégagements de gaz combustibles se produisant spontanément dans certaines régions, telles que les bords de la mer Caspienne où le sol laisse échapper des jets gazeux que l'on peut allumer. En Chine, on a signalé des faits semblables et l'usage que les Chinois en font en canalisant ces gaz et en les brûlant afin de se servir de la chaleur ainsi produite à l'évaporation de l'eau salée. C'est à Bakou que l'on a utilisé depuis longtemps ces gaz naturels, comme combustibles, mais c'est en Amérique que cette industrie a pris le développement le plus considérable.

La première usine américaine qui canalisa ces gaz pour les employer à l'éclairage fut celle de Fredonia, dans l'État de New-York, établie en 1821. L'État de Pensylvanie possédait, en 1892, d'après Weeks, 556 puits (*), avec une canalisation de 8 051 655 pieds, représentant un bénéfice, en dollars, pour le gaz naturel vendu, de 5 311 209^d.

La ville de Pittsburg est entièrement éclairée et chauffée avec les gaz naturels; plusieurs usines métallurgiques leur doivent le combustible nécessaire au chauffage et à la force motrice. D'après T.-S. Hunt, les gaz naturels proviennent de la décomposition de matières organiques accumulées où on les trouve actuellement, et Krämer pense aussi que les hydrocarbures naturels sont identiques avec les produits de la distillation sèche des fossiles végétaux, faite sous l'influence de la chaleur et

(*) J. D. WEEKS et D. T. DAY, *Mineral resources of United States* 1891, Washington, 1892.

sous une certaine pression. L'expérience d'Engler, dont nous avons parlé pour les pétroles liquides, vient encore confirmer les hypothèses précédentes, puisque ce savant a obtenu aussi des gaz hydrocarbonés par la distillation de matières grasses pouvant être contenues dans les mers paléozoïques.

Gayon a montré que le fumier de ferme subit, en vase clos, une putréfaction donnant du formène. Calmette a confirmé et étudié cette fermentation. Tous ces travaux tendent à attribuer aux gaz naturels une *origine organique*.

La formation chimique résultant des travaux de Berthelot et de ceux de Moissan, que nous avons exposée déjà à propos des pétroles liquides, est à rapprocher des expériences de Byassou, qui a montré que le gaz carbonique et l'eau peuvent donner un gaz inflammable peu attaqué par l'acide sulfurique et possédant l'odeur du pétrole (1871). La décomposition du carbure d'aluminium de Moissan, par l'eau, semble être un procédé logique de production des gaz naturels riches en méthane.

La *formation volcanique* admet que les hydrocarbures sont le produit d'une distillation effectuée à une immense profondeur, s'échappant à travers les roches primitives sous l'impulsion d'une commotion volcanique. Cette opinion n'est pas contraire aux explications fournies par les chimistes précédemment cités. Elle n'attire notre attention que sur la possibilité de trouver des gaz hydrocarbonés à une grande distance du point de leur formation.

Les analyses de quelques gaz naturels sont résumées dans le tableau suivant :

PROVENANCE	HYDROGÈNE	MÉTHANE	OLÉFINES	ACIDE CARBONIQUE
Kertsch et Taman (d'après Bunsen).	»	92,24	4,29	3,50
Même provenance	»	97,80	»	2,11
Pensylvanie (d'après Stadler).	6,10	73,44	18,12	0,54 } avec tr. de CO.
Même provenance.	4,79	89,65	4,59	0,55 } avec 26 de CO.

Certains gaz naturels contiennent de l'oxyde de carbone dans la proportion élevée de 3,5 pour 100 (à Pechelbronn), de l'azote et de l'acide sulfhydrique (Ohio et Indiana).

AIR CARBURÉ

On a pensé produire un gaz doué de propriétés utilisables pour les moteurs ou l'éclairage en chargeant l'air de vapeurs hydrocarbonées. Cette industrie est née en Angleterre, en 1834, où Beale fut le premier à

[C. CHABRIÉ.]

la faire connaître. Elle vint en France où elle prospéra depuis 1860 (appareils de Busson-Dumurier, de Montgruel, de Varlond, de Faignot, de Lequeux) et passa aussi en Allemagne. Le point important est d'empêcher l'air d'enlever d'abord, dans le pétrole liquide qu'il traverse, les produits les plus volatils, ce qui aurait pour conséquence de le carburer d'abord beaucoup, puis de moins en moins. On y parvient en faisant arriver le pétrole par petites portions, de manière que l'air se trouve constamment en présence d'une essence de composition relativement constante. Il faut veiller à ce que la proportion des carbures entraînés et la pression du mélange ne soient pas de nature à pouvoir provoquer des explosions.

Certains carburateurs fonctionnent à froid (systèmes Faignot, Coquerel, Mignon et Rouart, Durand, Simplex, etc.), d'autres à chaud (systèmes Ragot, Lequeux, Longuemare, Dorey et G. Chauveau, marque Jupiter, etc.). Dans les uns, l'air est refoulé dans le carburateur par un ventilateur; dans les autres, c'est le carburateur qui aspire l'air. Ces derniers sont surtout ceux employés pour les automobiles (De Dion et Bouton).

On se sert surtout de l'air carburé pour les automobiles, mais on peut l'utiliser pour l'éclairage, car les appareils d'éclairage intensif pouvant fonctionner en plein air par tous les temps, sans mèche ni verre, étaient précieux avant que l'on ait l'éclairage électrique. C'est ce qui explique le succès de la lampe de Douny, de Gand (1856) qui fut perfectionnée par Wallwork et Wells et qui fut connue sous le nom de *lumière Wells*. La puissance de ce bec variait de 1000 à 5600 bougies, suivant la dimension du modèle choisi. Le poids de l'appareil était de 20 à 90 kilogrammes. On emploie comme combustible l'huile de houille, de densité 1000 ou, au besoin, l'huile de schiste ou des pétroles lourds. La consommation est de 5^{lit},500 par 1000 bougies environ.

GAZ RICHÉ

Riché est arrivé à tripler le rendement que l'on obtenait en employant le gaz au bois en faisant traverser aux gaz produits dans la distillation du bois, une colonne de coke de bois provenant d'une distillation précédente et porté au rouge.

Cette opération a été suggérée à Riché par l'observation de ce qui se passe lorsque l'on distille du bois à haute température. Il a vu que les produits volatils venant du centre des morceaux de bois chauffés devant, dans ce cas, traverser la couche superficielle carbonisée, se transformaient en produit de moins en moins complexes, c'est-à-dire en gaz permanents. Il n'est pas nécessaire de purifier par la chaux le gaz Riché, comme on doit le faire pour le gaz au bois. Le pouvoir calorifique est de 5000 calories, la température de combustion de 2000°; il est composé d'hydrogène, d'oxyde de carbone, de méthane et d'acide carbonique.

Le gaz Riché n'est pas éclairant, mais il est bon pour produire de la

force motrice, pour le chauffage, le soudage et, en général, l'obtention des hautes températures. On peut employer, au lieu du bois, des matières organiques quelconques telles que la tourbe, la tannée, les débris de papier, les entrailles de bœuf, etc. Lorsqu'on emploie le bois, on peut avoir jusqu'à 100 mètres cubes de gaz par 100 kilogrammes de bois. Le prix de revient est de 0 fr. 012 le mètre cube.

GAZ DE GÉNÉRATEURS

On appelle gaz de générateurs des gaz combustibles formés d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'azote et aussi exempts que possible de vapeur d'eau et de gaz carbonique et qui sont obtenus par le passage de l'air d'abord à travers une couche de charbon qui donne du gaz carbonique, de l'eau et de l'azote, puis à travers une autre couche incandescente par laquelle le gaz carbonique est réduit par le charbon en oxyde de carbone(*) et la vapeur d'eau en oxyde de carbone et en hydrogène. En réalité, ces deux couches font partie de la même masse de charbon, mais la première est représentée par la partie inférieure du tas, celle qui est en contact avec la grille, et la seconde, par la partie supérieure, celle que doivent traverser les gaz de la combustion avant de s'échapper.

C'est Aubertot qui utilisa, le premier, les gaz de générateurs lorsqu'il se servit, en 1809, des gaz s'échappant de ses hauts-fourneaux pour forger, puddler, griller les minerais et chauffer les fours à chaux. En 1837, Fabre de La Tour suivit l'exemple d'Aubertot et, le 25 janvier 1854, Ebelmen publia, à l'Institut de France, un mémoire sur le pouvoir calorifique des gaz de combustion incomplète. Puis la question fut surtout étudiée en Allemagne, pour aboutir en 1856-1860 aux travaux de Siemens qui font encore autorité aujourd'hui.

Dans les générateurs Siemens, l'air est introduit ou bien à la pression ordinaire, ou bien par un ventilateur sous pression. Au moyen des fours à récupérateur, Siemens est arrivé à obtenir les plus hautes températures dont la métallurgie ait avantage à se servir, dans les fours à gaz.

Nous ne parlerons pas ici de la théorie de la récupération de la chaleur qui est intimement liée à la question des gaz de générateurs parce qu'elle trouverait plutôt sa place dans les ouvrages consacrés au chauffage obtenu par les appareils employés en métallurgie. Nous dirons seulement que, tandis que dans les premiers gazogènes Siemens, l'oxyde de carbone était produit surtout par la réaction du charbon incandescent et en excès sur l'oxygène de l'air, dans les gazogènes de Boëtius et de Bicheroux, on utilise en même temps la réaction résultant de la réduction du gaz carbonique par le carbone. Il faut pour cela une température bien plus élevée, car cette seconde réaction est endothermique.

(*) Il n'est pas toujours exact de dire que l'oxyde de carbone provient de la réduction du gaz carbonique; cela n'est vrai qu'à une température très élevée, mais le plus souvent l'oxyde de carbone se forme directement par l'action de l'oxygène de l'air sur le carbone incandescent en excès. (*Note de l'auteur.*)

On peut aussi remplacer la houille par un autre combustible solide, tel que le charbon de bois ou même la tourbe, mais la houille ou l'anhracite donnent un meilleur résultat. La composition de ces gaz est dans le cas du coke, et en chiffres ronds, de 65 p. 100 d'azote, de 34 p. 100 d'oxyde de carbone, le reste étant formé d'hydrogène et de gaz carbonique.

GAZ A L'EAU

Au point de vue historique, on peut dire que c'est l'italien Félice Fontana, qui observa le premier, en 1870, la production de l'hydrogène par la réduction de l'eau par le charbon à haute température, que c'est Vere et Crane qui prirent le premier brevet, en 1825, sur l'application comme gaz combustible du gaz ainsi produit et que c'est Jobard de Bruxelles qui fit le premier appareil pour la préparation du gaz à l'eau et pour la carburation. En 1846, Gillard voulut rendre la carburation inutile en portant à l'incandescence une corbeille de platine chauffée par la combustion du gaz à l'eau.

Pour préparer le gaz à l'eau, on peut se servir de deux procédés. Dans le premier, on injecte de la vapeur d'eau dans des cornues contenant du charbon (de l'anhracite, par exemple); les cornues sont portées à haute température par un chauffage extérieur. Dans le second procédé, on fait arriver de l'air sur du charbon préalablement chauffé. La combustion s'active et la température atteint très rapidement 1000°. Alors, on injecte de la vapeur d'eau à la place d'air sur le charbon. Il se produit du gaz à l'eau, mais le charbon s'éteindrait si l'introduction de l'eau était continuée parce que la réduction de l'eau par le charbon est une réaction endothermique. On s'arrête lorsque la température s'est abaissée à 600°, puis on injecte de nouveau de l'air jusqu'à ce que la masse soit revenue à 1000°, et on recommence à lancer la vapeur d'eau. Avec deux gazogènes accouplés, on peut s'arranger pour que ces passages alternatifs donnent du gaz à l'eau d'une manière continue. On peut aussi mélanger le gaz à l'eau et le gaz à l'air recueillis d'abord dans deux gazogènes distincts. Le pouvoir calorifique du gaz à l'eau est environ 3 fois supérieur à celui du gaz à l'air.

Le pouvoir calorifique du gaz, s'échappant des hauts-fourneaux, a fourni à divers expérimentateurs les nombres 978, 998, 1000 et 1094 calories. Ces nombres sont à peu près ceux relatifs au pouvoir calorifique du gaz à l'air. Ils sont deux fois et demie à trois fois inférieurs à ceux du gaz à l'eau(*).

C. CHADRIÉ,

Chargé de cours à l'Université de Paris.

(*) En 1895, les usines de gaz à l'eau produisaient par jour, 680 000 mètres cubes de gaz à l'eau dont 142 000 seulement pour la ville de New-York.

SILICIUM $\text{Si} = 28,4$

État naturel. — Le silicium est l'un des plus abondants constituants de l'écorce terrestre. On le rencontre sous les formes les plus variées dans tous les terrains. Il n'a pas été trouvé à l'état natif, mais la silice, son composé oxygéné, est très répandue. Ce composé, par son union avec les oxydes métalliques, a fourni les silicates dont les nombreuses espèces forment la plus grande partie des minéraux.

La silice se rencontre à l'état anhydre ou à l'état hydraté. La silice anhydre, bien cristallisée dans les diverses variétés de quartz et dans la tridymite, présente une cristallisation confuse dans la calcédoine et surtout dans les silex. En outre, la silice anhydre est souvent pseudo-morphique d'autres substances.

Les silices hydratées contiennent des proportions d'eau variant de 5 à 15 pour 100, on les désigne sous le nom générique d'opale. Les variétés anhydres de silice font partie des éléments primordiaux des roches, tandis que l'opale en est au contraire un élément secondaire.

Les silicates naturels anhydres et hydratés, éléments primordiaux ou secondaires des roches, sont des minéraux parfois très complexes dans lesquels la silice est souvent combinée à plusieurs bases, parmi lesquelles les plus fréquentes sont les oxydes d'aluminium, de magnésium, de fer et les bases alcalines et alcalino-terreuses.

Les argiles, silicates alumineux hydratés, provenant de la désagrégation par les agents atmosphériques de silicates plus complexes, sont disséminées dans les couches sédimentaires où elles forment parfois des amas considérables.

En outre, dans ces réactions lentes, dans lesquelles l'eau joue un rôle prépondérant, une certaine quantité de silice est entraînée sous forme soluble et sa présence a été maintes fois caractérisée dans les eaux superficielles et dans les eaux souterraines.

De cette extrême diffusion du silicium dans le règne minéral, découle sa présence constante dans les plantes. La silice concourt pour une grande part, notamment dans les graminées, à la formation de la charpente solide des végétaux. Berthelot et André⁽¹⁻²⁾ ont étudié l'assimilation de la silice par les plantes et évalué les quantités de silice contenues dans le végétal, aux différentes phases de son développement. Le spectre fourni, par la partie des cendres des végétaux, insoluble dans l'eau, montre les raies du silicium (Demarçay)⁽³⁾.

(1) BERTHELOT et ANDRÉ. *An. Ch. Ph.* 4(6)-27-145-1892. — (2) ANDRÉ. *C. R.* 129-1262-

En outre, le silicium a pu être décelé dans les tissus des animaux (^{3 a} à ^{3 d}); Schutz (^{5 e}) a montré que la silice est surtout abondante dans tous les organes et tissus conjonctifs et dans le tissu embryonnaire.

Les raies spectrales du silicium ont été reconnues non seulement dans le spectre solaire, mais aussi dans le spectre d'un certain nombre d'étoiles. D'ailleurs, les météorites renferment toujours du silicium; dans l'une d'entre elles, la météorite de Cañon Diablo, Moissan (⁴) a trouvé une nouvelle espèce minérale, le siliciure de carbone.

Historique. — La silice, dont la nature nous offre de si abondants et si beaux échantillons, devait résister plus longtemps que la plupart des autres oxydes aux investigations des savants. La limpidité parfaite, l'éclat et la pureté remarquables de ses nombreux spécimens naturels, avaient attiré cependant l'attention des chimistes, qui voyaient en elle « la plus homogène, la plus simple et la plus élémentaire des terres » (^{4 a}); mais sa résistance aux réactifs et son infusibilité avaient retardé son étude chimique.

En découvrant l'acide fluorique, véritable pierre de touche de la silice, Scheele (⁵) a en quelque sorte rompu le charme, et depuis son époque la chimie du silicium et celle du fluor ont progressé simultanément. Et, coïncidence assez curieuse, si l'acide fluorhydrique a permis aux chimistes d'aborder l'étude de la nature de la silice, et les a conduits à isoler le silicium, en revanche, ce métalloïde a été le premier réactif utilisé par Moissan, pour déceler le fluor, dans ses belles recherches sur l'isolement de ce corps simple.

On ne peut attribuer à Gay-Lussac et Thénard (⁶) la découverte du silicium, mais il est cependant impossible de passer sous silence une expérience faite par ces savants dans laquelle ils isolèrent une petite quantité de ce corps simple. Cette expérience est ainsi décrite dans leurs *Recherches physico-chimiques* :

« Lorsqu'on met en contact, à la température ordinaire, le potassium avec le gaz fluorique silicé, il n'éprouve pas d'altération sensible, il ne devient que légèrement terne à la surface. Mais si on le fait fondre, bientôt il s'épaissit, et brûle avec un grand dégagement de chaleur et de lumière.

« Dans cette combustion, il y a une grande absorption d'acide fluorique, très peu de gaz hydrogène dégagé, disparition du métal et production d'une matière solide dont la couleur est d'un brun rougeâtre. »

1809 et B. Soc. Ch. (5)-23-574-1900. — (3) DEMARÇAY, C. R. 130-91-1900. — (3 a) GOREY BESANEZ, An. Chem. Pharm. Lieb. 64-46-1847 et 66-321-1848. — (3 b) ROGER, An. Ch. Pharm. Lieb. 65 85-1848. — (3 c) HENNEBERG, An. Chem. Pharm. Lieb. 64-261-1847. — (3 d) SCHULZ ARCH. PFLUGER. 84-67-1901 et 89-112-1902. — (3 e) SCHUTZ, Münch. med. Woch. 440-1902; B. Soc. Ch. (5)-28-766-1902. — (4) MOISSAN, C. R. 139-778-1904. — (4 a) Dictionnaire de MACQUER 4-57-1789. — (5) SCHEELÉ, J. Ph. Ch. Nat. 2-473-1773; Mém. Ch. 1-1-1785; An. Crell. 1-3-1786. — (6) GAY-LUSSAC et THÉNARD, Recherches physico-chimiques 2-55-1811. — (7) H. DAVY

Le produit brun rougeâtre, ainsi préparé, était certainement en grande partie formé de silicium, mais Gay-Lussac et Thénard, entraînés dans un autre ordre de recherches, n'en reconnurent pas la véritable nature.

II. Davy⁽⁷⁾ essaya, vers la même époque, d'isoler le silicium en réduisant la silice au moyen de la vapeur de potassium; il obtint une substance, qui, mise en contact avec l'eau, dégagait du gaz hydrogène et laissa déposer une poudre brunâtre qui ne tarda pas à se dissoudre dans l'eau sans que le dégagement gazeux cessât. Dans cette expérience, le silicium avait bien été libéré, mais l'excès de métal alcalin avait donné, avec l'eau, une quantité d'alcali suffisante pour attaquer et dissoudre complètement le silicium momentanément isolé.

C'est à Berzélius⁽⁸⁾ (1822) que revient l'honneur d'avoir, le premier, donné un moyen de préparer le silicium et d'en avoir fait connaître les principales propriétés.

Les remarquables travaux de H. Sainte-Claire Deville et Wöhler marquent une brillante période dans l'histoire du silicium. La connaissance du silicium cristallisé pur et sa préparation relativement facile en permirent dès lors l'étude minutieuse.

Plus récemment, Vigouroux⁽⁹⁾ fit connaître les conditions de formation du silicium amorphe pur et montra que les variétés α et β de silicium, préparées et décrites par Berzélius, étaient constituées par des produits très impurs, dont les compositions différentes expliquaient les divergences observées dans leurs propriétés.

Enfin, en 1904, Moissan et Siemens⁽¹⁰⁾ ont obtenu, en étudiant la solubilité du silicium dans l'argent, une nouvelle variété de silicium cristallisé se différenciant du silicium ordinaire par sa solubilité dans l'acide fluorhydrique.

Préparation. — **Silicium amorphe.** — A) *Action des métaux sur les composés halogénés du silicium.* — Les métaux, utilisés le plus fréquemment pour la réduction des composés halogénés du silicium, sont le potassium et le sodium.

Moissan⁽¹¹⁾ a montré, dans son étude critique sur les différentes variétés de bore, que l'emploi de ces métaux alcalins, pour la préparation de ce métalloïde, ne permettait pas d'obtenir des produits purs. La chaleur dégagée pendant la réaction, et aussi la formation d'un corps aussi énergique que la potasse ou la soude, entraînent l'attaque des récipients dans lesquels on opère et fournissent des réactions secondaires qui augmentent considérablement les impuretés. La préparation du silicium est sujette aux mêmes critiques, ainsi que l'ont établi les analyses faites par Vigouroux⁽⁹⁾ sur des produits préparés dans des conditions comparables à celles qui ont été indiquées par Berzélius⁽¹²⁾.

An. Ph. Gilbert 37-186-1811. — ⁽⁸⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Gilbert 36-89-1810; An. Ph. Chem. Pogg. 1-121-169 et 204-1824. — ⁽⁹⁾ VIGOUROUX. An. Ch. Ph. (7)-12-155-1897. — ⁽¹⁰⁾ MOISSAN et SIEMENS. C. R. 138-1299-1904. — ⁽¹¹⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-9-500-1896. — ⁽¹²⁾ BERZÉLIUS.

Berzélius⁽¹²⁾ a préparé le silicium amorphe en réduisant par le potassium le gaz fluorure de silicium ou la vapeur de chlorure de silicium. Il fit encore réagir ce métal sur le fluosilicate de potassium que l'on peut envisager comme un fluorure double de potassium et de silicium. Deville⁽¹³⁾ substitua le potassium au sodium dans ces différentes réactions et adopta le dispositif suivant :

Un courant de gaz fluorure de silicium ou de vapeurs de chlorure traversait un tube de porcelaine chauffé au rouge et contenant une nacelle pleine de sodium. Après réaction, le contenu de la nacelle était repris par l'eau qui laissait le silicium amorphe. Ou bien encore, dans un tube de verre large et tapissé de feuilles minces de mica, le sodium était réparti dans plusieurs nacelles. Les vapeurs de chlorure de silicium étaient éliminées à la fin de l'opération par un courant d'hydrogène. On lavait ensuite avec de l'eau, comme dans le cas précédent.

Buff et Wöhler⁽¹⁴⁾ emploient de préférence le fluosilicate de sodium qu'ils mélangent à un poids environ égal de sel marin fondu. Le mélange additionné de sodium en petits fragments est jeté dans un creuset porté au rouge. Le creuset étant couvert, on le maintient au rouge naissant. Après refroidissement, on fait bouillir la masse avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, puis on traite le silicium par de l'acide fluorhydrique pour le purifier.

L'action du fluorure de silicium a été encore utilisée récemment par Hempel et von Haasy^(14 a), puis par Slijper^(14 b) pour préparer le silicium amorphe. De Chalmot^(14 c) a préparé le silicium amorphe en faisant agir le soufre sur le siliciure de cuivre.

Enfin Warren⁽¹⁵⁾ a indiqué la formation de silicium amorphe mélangé de siliciure de magnésium dans la réduction du fluorure de silicium par le magnésium.

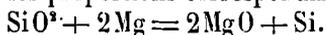
B) *Action des réducteurs sur la silice.* — 1° MÉTAUX ALCALINS. — Nous avons dit plus haut que la silice avait été réduite au moyen des vapeurs de potassium, pour la première fois par H. Davy⁽⁷⁾; mais ce savant n'avait pu, par suite de l'action d'un excès de métal, isoler ce corps simple. Berzélius⁽⁸⁾ a reconnu qu'en chassant complètement l'excès de potassium, on pouvait, par ce procédé, obtenir une petite quantité de silicium. H. Sainte-Claire Deville⁽¹³⁾ a réduit par le sodium non pas la silice pure, mais un silicate acide obtenu en fondant 98 p. de silice, 27 p. de spath d'Islande et 21 p. de carbonate de potassium pur et fondu. Ce verre, pilé grossièrement, était introduit avec une quantité de sodium insuffisante pour en décomposer même la moitié, dans un tube de verre ordinaire que l'on chauffait au rouge. On obtenait une matière

LIV. An. Ph. Chem. Pogg. 1-169-1824. — (12) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R. 40-1054-1855; An. Ch. Ph. (3)-49-32 et 66-1857. — (14) BUFF et WÖHLER. An. Ch. Ph. (3)-52-257-1858; An. Chem. Pharm. Lieb. 104-107-1857. — (14 a) HEMPEL et HAASY. Z. anorg. Chem. 23-52-1900. — (14 b) SLIJPER. R. T. Pays-Bas. 23-581-1904. — (14 c) DE CHALMOT. Z. Elektr. 5-200. — (15) WARREN. Chem. N. 58-215-1888. — (16) PHIPSON. Proc. Roy. Soc. 13-217-1864. —

noire contenant du silicium amorphe. Cette matière servait ensuite à H. Sainte-Claire Deville pour préparer le silicium fondu.

2° **MAGNÉSIUM.** — L'action réductrice du magnésium sur la silice a été signalée dès 1864 par Phipson⁽¹⁶⁾, et quelques années plus tard, en 1867, Parkinson⁽¹⁷⁾ constata, dans les produits de la réduction, la présence du silicium et du silicate de magnésium.

En 1889, cette réaction fut reprise par Ludwig Gattermann⁽¹⁸⁾. Ce savant chauffait dans un tube à essai ordinaire, à l'aide d'un bec Bunsen, une petite quantité d'un mélange de silice (sable quartzeux) et de magnésium, préparé suivant les proportions correspondant à l'équation :



Il se produit, en un temps très court, une réduction accompagnée d'une vive incandescence. La réaction est si violente, d'après cet auteur, que si l'on emploie la silice précipitée, le tube de verre est entièrement déformé, et une partie de la matière est projetée sous forme d'une gerbe de feu.

En utilisant un mélange plus riche en magnésium, la réaction se fait également avec incandescence, et l'on obtient un produit demi-fondu qui montre toutes les réactions du siliciure de magnésium. Le siliciure de magnésium se produit également dans le premier cas, aussi Gattermann conseille-t-il de prendre un mélange de 1 p. de Mg pour 4 p. de sable pulvérisé. On opère avec 10 grammes de magnésium en poudre et 40 grammes de sable sec et pulvérisé. Le mélange est placé dans un tube de 2 à 3 centimètres de large sur 15 centimètres de long; on le chauffe d'abord légèrement, puis dans toute la longueur; aussitôt que la réaction est commencée à une extrémité, elle se propage dans toute la masse. L'opération dure quelques minutes, il reste un produit gris ou noir bleuâtre, non fondu, qui se détache du tube avec facilité. Au contact de l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène silicié. Le produit ainsi obtenu n'est pas du silicium pur. D'ailleurs, Gattermann ne donne pas d'analyse du produit obtenu et paraît beaucoup moins chercher à préparer du silicium pur qu'à posséder un produit susceptible de remplacer le silicium impur obtenu au moyen des métaux alcalins, dans la préparation des composés du silicium, notamment de ses dérivés halogénés.

Dans un travail d'ensemble sur l'action réductrice du magnésium sur les oxydes métalliques, Winkler⁽¹⁹⁾ a également repris cette étude de l'action du magnésium sur la silice. D'après lui, la réaction $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgO}$ se produit lorsque l'on emploie une molécule ou 60 grammes de SiO_2 et deux atomes de magnésium, soit 48 grammes. En chauffant seulement 0^{gr},2 de ce mélange, dans un tube fermé à une extrémité, il sort par l'ouverture une gerbe de feu et le tube est brisé. En opérant sur plus de 5 grammes et dans un courant d'hydrogène, la réaction est tellement violente qu'il y a presque toujours rupture du

(17) PARKINSON. J. Soc. Chem. Ind. (2)-5-128-1867. — (18) GATTERMANN. Ber. Chem. Gesell. 22-186-1889. — (19) WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 23-2652-1890. — (20) H. SAINTE-CLAIRE

tube. Le silicium obtenu n'est pas pur et renferme du siliciure de magnésium.

Pour éviter la présence du siliciure de magnésium, Winckler propose d'effectuer la réduction de la silice par le siliciure de magnésium, ou encore d'opérer la réduction en présence d'un excès de silice ou de magnésie (SiO^2 60 parties, Mg 24 parties).

Vigouroux⁽⁹⁾ a déterminé d'une façon très minutieuse les conditions dans lesquelles la réduction de la silice par le magnésium était susceptible de donner du silicium amorphe pur.

Après avoir reconnu que les explosions violentes et les projections de matières signalées par Winckler étaient dues à une dessiccation incomplète des substances réagissantes et que des mélanges parfaitement intimes donnaient des substances de coloration et de composition homogènes, Vigouroux a en outre établi :

1° Que la réaction produite avec la quantité de magnésium strictement nécessaire à la réduction de la silice donnait un mélange de silicium amorphe et de silicium fondu et une petite quantité de siliciure de magnésium.

2° Que la présence d'un excès de silice permettait d'éviter la formation du siliciure de magnésium mais qu'il était ensuite très pénible de se débarrasser de cet excès de silice.

3° La magnésie ajoutée au mélange de silice et de magnésium dans le but de modérer la réaction permet de préparer du silicium amorphe dans un grand état de pureté.

On peut, par suite, obtenir du silicium amorphe pur en opérant de la façon suivante :

Les matières à employer doivent être choisies avec soin. Le quartz, aussi transparent que possible, est pulvérisé et lavé aux acides. Le magnésium, en limaille du commerce, est privé des parcelles de fer qu'il peut contenir, à l'aide d'un aimant. La magnésie pure du commerce est suffisante. On la calcine cependant fortement au préalable afin de la priver de toute trace d'humidité et de carbonate.

Lés proportions suivant lesquelles on fait réagir la silice et le magnésium sont indiquées par la formule $\text{SiO}^2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgO}$. A ces deux substances, on ajoute une quantité de magnésie égale au quart de leur poids total, et l'on mélange intimement. La charge pour un creuset de terre réfractaire n° 14 comporterait : silice 180 grammes, magnésium 144 grammes et magnésie 81 grammes.

Le mélange doit être parfaitement sec. Pour opérer la réduction, on introduit le creuset contenant les substances dans un four Perrot préalablement porté au rouge vif. La réaction se produit après 2 ou 3 minutes. Elle se manifeste par un léger bruissement et par l'incandescence plus vive de la masse. On retire le creuset que l'on abandonne au refroidissement.

DEVILLE. *Ann. Ch. Ph.* (3)-43-27-1855 ; C. R. 39-525-1854. — (21) WÖHLER. *Ann. Ph. Chem.*

On extrait du creuset une matière parfaitement homogène de couleur marron clair que l'on projette dans l'acide chlorhydrique. Après cessation de l'attaque par cet acide, on lave le résidu par décantation et on le soumet ensuite à l'action de l'acide fluorhydrique. L'attaque est assez vive au début et il y a boursoufflement; vers la fin, on chauffe à 100°. On décante, on renouvelle l'acide et l'on chauffe de nouveau. Le résidu lavé est traité par l'acide sulfurique concentré et froid. On verse l'acide sulfurique dans une capsule de platine et on ajoute le silicium par petites portions. Il se produit au début une attaque très vive et, dès qu'elle a cessé, on chauffe pendant plusieurs heures à la température d'ébullition de l'acide. Les fluorures métalliques sont ainsi transformés en sulfates. Après refroidissement, on reprend par l'eau et l'on fait bouillir pour faciliter la dissolution des sulfates anhydres qui se sont formés au sein de l'acide sulfurique concentré. Après lavage à l'eau, on traite encore une fois par l'acide chlorhydrique concentré, puis par l'eau, et l'on dessèche le silicium ainsi isolé en le chauffant dans le voisinage du rouge dans un courant d'hydrogène.

On obtient un produit titrant 96 à 97 pour 100 de silicium. Pour préparer un produit plus pur, Vigouroux remplace le quartz par de la silice précipitée pure et du magnésium pur; il opère la réduction dans un tube de verre de Bohême brasqué à la magnésie et traversé par un courant d'hydrogène.

3° ALUMINIUM. — Vigouroux a tenté de substituer au magnésium l'aluminium porphyrisé du commerce. L'aluminium porphyrisé est débarrassé des matières grasses, qui l'accompagnent généralement, par des lavages à l'éther et à l'alcool; on le sèche et on le mélange à de la silice pulvérulente suivant les proportions correspondant à l'équation $5\text{SiO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ et le tout est chauffé soit dans des tubes de verre, soit dans des creusets de terre. La réaction se produit vers 800° avec une légère incandescence. On obtient une poudre d'un marron clair que l'on traite successivement par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique. On lave finalement à l'eau et l'on sèche. Le silicium obtenu est assez pur, cependant le procédé au magnésium donne un meilleur résultat.

Silicium cristallisé. — Le silicium cristallisé a été obtenu, pour la première fois, par H. Sainte-Claire Deville⁽²⁰⁾ (1854), en décomposant, à l'aide du courant électrique, un chlorure double d'aluminium et de sodium impur. L'aluminium, produit dans cette expérience, abandonna, sous l'action de l'acide chlorhydrique, des lames brillantes cristallines constituées par du silicium pur. En 1856, Wöhler⁽²¹⁾ annonçait qu'il avait obtenu également des globules d'aluminium renfermant du silicium, en voulant préparer ce métal, par l'action du sodium sur la cryolithe, dans un creuset de terre. Ces deux grands chimistes ont

Pogg. 97-484-1856; An. Chem. Pharm. Lieb. 97-266-1856; 102-582-1857; An. Ch. Ph. (3)-47-116-1856. — (22) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et CARON. An. Ch. Ph. (3)-63-26-1861;

[P. LEBEAU.]

indiqué un certain nombre de procédés, pour l'obtention du silicium cristallisé, dont deux surtout sont restés classiques.

Procédé de H. Sainte-Claire Deville et Caron ⁽²²⁾. — On fait rougir un creuset de terre et l'on y verse un mélange fait avec soin de 15 parties de fluosilicate de potassium, de 4 parties de sodium coupé en petits fragments et de 20 parties de zinc grenailé. Une réaction très faible accompagne la réduction du silicium et serait insuffisante à produire la fusion complète des matières mises en présence. Il faut donc chauffer le creuset au rouge et le maintenir pendant quelque temps à cette température, jusqu'à ce que la scorie soit parfaitement fondue. Il ne faut pas atteindre la température d'ébullition du zinc, sans cela on risquerait de perdre l'opération. On laisse refroidir lentement et, lorsque la solidification est complète, on casse le creuset. On y trouve un culot de zinc pénétré dans toute sa masse, et surtout, à la partie supérieure, de longues aiguilles de silicium. Pour les extraire, il suffira de dissoudre dans l'acide chlorhydrique, le zinc qui sert de gangue et de les faire bouillir avec de l'acide nitrique. On traite finalement par de l'acide fluorhydrique. On lave et l'on sèche. Le silicium ainsi préparé se présente en cristaux octaédriques. Vigouroux ⁽⁹⁾ modifie ce procédé en remplaçant le sodium par de l'aluminium en tournure; le zinc restant encore dissolvant du silicium.

Procédé de Wöhler ⁽²¹⁾. — Ce procédé consiste à décomposer le fluosilicate de potassium par l'aluminium. Wöhler ⁽⁴⁾ conseille d'employer : 1 partie d'aluminium pour 30 à 40 parties de fluosilicate de potassium.

Le tout est placé dans un creuset en grès de Hesse et maintenu à la température de fusion de l'argent pendant 24 heures. On laisse ensuite refroidir le creuset tranquillement. On trouve au milieu du sel fondu un culot bien arrondi, très cassant, d'une texture très cristalline et de couleur de fer foncée. Il contient, selon la durée de la fusion, de 75 à 80 pour 100 de silicium, que l'on isole par un traitement à l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi le silicium en lamelles désigné parfois sous le nom de silicium graphitoïde.

Vigouroux ⁽⁹⁾ a repris l'étude de cette préparation et modifié les proportions et les conditions de chauffe d'une façon avantageuse. Le mode opératoire qu'il a décrit permet d'obtenir très facilement une quantité notable de silicium cristallin.

« On introduit dans des creusets en fer n° 12 des mélanges dont les poids oscillent autour de 125 grammes d'aluminium en fragments et de 400 grammes de fluorure double de silicium et de potassium. On porte le tout dans le four Perrot, soit froid, soit chaud; dans l'un et l'autre cas, la réaction s'accomplit tranquillement, sans projection. Après une demi-heure de chauffe environ, à la température maxima du four, on retire le creuset, que l'on remplace par un autre tout chargé. Après refroidissement, on casse le creuset et l'on trouve, au fond de ce der-

67-455-1863. — ⁽²²⁾ a) ROBBINS. Chem. N. 5-102-1861. — ⁽²⁵⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R.

nier, sous une mince couche de scorie à peu près incolore, un culot métallique à surface blanc d'argent, à travers lequel pointent de nombreux cristaux gris d'acier. Il est très cassant, plus foncé à l'intérieur, à cause des nombreuses lames cristallines qui s'y trouvent; il pèse 110 grammes en moyenne et abandonne facilement 50 grammes de silicium, après son attaque par les acides. »

Autres procédés de préparation de silicium cristallisé. — Nous ne ferons qu'énumérer les autres modes de préparation du silicium cristallisé, qui sont d'ailleurs pour la plupart beaucoup moins pratiques que les précédents :

1° Par formation en présence de métaux capables de le dissoudre, autres que le zinc et l'aluminium, tels que l'argent, l'étain^(22 a).

2° Par l'action du fluorure de silicium sur l'aluminium fondu en excès (Deville)⁽²⁵⁾.

3° Par l'action du magnésium sur la silice en présence du zinc (Gattermann)⁽¹⁸⁾ ou d'aluminium (Hyde)⁽²⁴⁾.

4° Par la réduction d'un mélange de cryolithe, 10 parties, avec 5 parties de verre pulvérisé par une partie d'aluminium (Wœhler)⁽²⁵⁾, ou encore par la réduction d'un mélange de cryolithe et de quartz à l'aide de ce même métal (Winkler)⁽²⁶⁾. Deville⁽¹⁵⁾ indiqua, en outre, la réduction d'un mélange de quartz et de verre à la température du rouge blanc par l'aluminium.

5° Par la réduction d'un mélange de fluosilicate alcalin et de silice par l'aluminium à la température produite par un four à vent de laboratoire (Vigouroux)⁽⁹⁾.

6° Par l'action des vapeurs de chlorure de silicium ou du fluorure de silicium sur l'aluminium fondu [Troost et Hautefeuille⁽²⁷⁾, Friedel⁽²⁸⁾, Beketoff⁽²⁹⁾, Friedel et Ladenburg⁽³⁰⁾].

7° Par la réduction de la silice en présence de fer et de charbon (Warren)⁽³¹⁾ et cristallisation du silicium dans le siliciure de fer. La réduction du quartz par le charbon en présence d'un métal avait déjà été observée par Cowles et Marbery^(31 a).

8° Certains siliciures métalliques peuvent être décomposés par d'autres métaux susceptibles de se combiner avec le métal du siliciure. De Chalmot et Guillaume⁽³²⁾ ont signalé l'action du zinc sur le siliciure de cuivre. Lebeau⁽³⁷⁾ a donné quelques autres exemples de ces décompositions de siliciure par les métaux, notamment l'action de l'argent sur les siliciures de fer et de manganèse.

9° Kühne^(37 a) a cherché à préparer du silicium par aluminothermie. Il a réussi à obtenir le silicium cristallisé en provoquant la réaction de

42-49-1856. — ⁽²⁴⁾ HYDE. J. Am. Chem. Soc. **21**-665-1899. — ⁽²⁵⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **127**-257-1865. — ⁽²⁶⁾ WINKLER. J. prakt. Chem. **91**-195-1864. — ⁽²⁷⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. **73**-443-1871. — ⁽²⁸⁾ FRIEDEL. C. R. **73**-497-1871. — ⁽²⁹⁾ BEKETTOFF. B. Soc. Ch. **1**-22-1859. — ⁽³⁰⁾ FRIEDEL et LADENBURG. An. Chem. Pharm. Lieb. **203**-264-1880. — ⁽³¹⁾ WARREN. Chem. N. **57**-54-1888; **67**-156-1893. — ^(31 a) COWLES et MARBERY. Am. J. Sc. (3)-**30**-308-1885. — ⁽³²⁾ DE CHALMOT et GUILLAUME. J. Am. Chem. Soc. **20**-

l'aluminium sur un mélange de soufre et de silice. Il utilise les proportions suivantes : aluminium 400 gr., soufre 500 gr., silice 560 gr. Hollman ^(37b) a également employé ce procédé; il opère sur le même mélange qu'il recouvre d'une mince couche de poudre de magnésium et qu'il enflamme à l'aide d'une pastille de Goldschmidt. Les substances mélangées sont contenues dans un creuset de Hesse placé dans unseau rempli de sable. On reprend le contenu du creuset par l'acide chlorhydrique, et le résidu insoluble est constitué par du silicium cristallisé. Ce silicium abandonne 5 pour 100 de matières fixes quand on le chauffe dans un courant de chlore.

Silicium fondu. — Le silicium fondu peut être obtenu, d'après H. Sainte-Claire Deville ⁽³⁵⁾, par les procédés suivants :

1° En chauffant le zinc silié à une température bien supérieure au point d'ébullition du métal, le silicium reste à l'état fondu et entièrement privé de zinc.

2° On peut encore préparer du silicium fondu, en chauffant le silicium cristallisé sous une couche de fluosilicate, à une température où la fonte est liquide.

3° On réduit, par le sodium, un verre non ferrugineux formé de 98 parties de silice, 27 parties de spath d'Islande et 21 parties de carbonate de potassium pur fondu. La matière noire, résultant de la réduction, est introduite dans un creuset de charbon, que l'on enferme dans un creuset ordinaire, et l'on chauffe violemment au four à vent. On trouve le silicium fondu, réparti dans une masse de verre enfumé, ayant l'aspect de l'obsidienne, sous forme de globules gris d'acier.

4° Caron ⁽³⁴⁾ mélange le silicium avec une petite quantité de fluosilicate et le place dans un double creuset après l'avoir recouvert d'une couche de verre blanc grossièrement pilé. On chauffe au four à vent à une température suffisante pour fondre la fonte. On retire le creuset du feu, alors qu'il est encore rouge, et on le plonge dans l'eau afin de rendre le verre plus friable. Le silicium forme un culot, entouré de verre, que l'on sépare, d'abord mécaniquement, puis finalement par l'acide fluorhydrique.

5° Le silicium fondu peut s'obtenir très facilement au four électrique, soit par fusion du silicium cristallisé, soit en préparant le silicium lui-même dans cet appareil.

La réduction de la silice par le carbone a été réalisée pour la première fois par Moissan ⁽³⁶⁾, du moins en ce qui touche la formation directe du silicium. Il observa cette réduction en cherchant à distiller la silice dans un creuset de charbon à la température du four électrique. « Lorsque l'on ne termine pas l'expérience par la volatilisation complète de la silice, le culot que l'on retire du creuset présente parfois à la partie inférieure des cristaux de silicium absolument caractéristiques, tels que

457-1898. — ⁽³⁵⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *An. Ch. Ph.* (5)-49-67-1857; 67-455-1865. — ⁽³⁴⁾ CARON. *An. Ch. Ph.* (5)-63-28-1861. — ⁽³⁶⁾ MOISSAN. *An. Ch. Ph.* (7)-9-500-1896; *C. R.* 120-4595-1895. — ⁽³⁶⁾ G. DE CHALMOT. *Am. Chem. J.* 18-95 et 526; 19-119-1896. —

ceux décrits par de Sénarmont. Cette première expérience nous démontre que la silice, à haute température, est réductible par le charbon.

« En chauffant au four électrique, dans un cylindre de charbon, fermé à l'une de ses extrémités, un mélange de cristal de roche et de carbone en poudre, le phénomène est beaucoup plus net.

« L'orifice du tube est tapissé de silice floconneuse; en dessous, on trouve des cristaux très nets et à peine colorés de siliciure de carbone, et, un peu plus bas, tout un anneau de cristaux noirs brillants parsemés çà et là de globules fondus; ces cristaux et ces globules ne sont attaquables que par un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique. Ils prennent feu à froid dans le fluor et brûlent avec vivacité en donnant du fluorure de silicium. Quelques-uns présentent l'aspect très net des cristaux superposés obtenus par dissolution dans le zinc en fusion. Ils sont toujours mélangés de siliciure de carbone, mais la poussière cristalline, recueillie dans le tube, renfermait de 28 à 30 pour 100 de silicium cristallisé. »

Cette réaction est appliquée industriellement à la préparation du silicium. De Chalmot⁽³⁶⁾, en opérant la réduction de la silice par le charbon au four électrique, en présence d'oxydes métalliques, a préparé des siliciures métalliques riches en silicium non combiné, facile à isoler sous l'action des acides. En présence d'oxyde de manganèse, il a obtenu des produits titrant 70 pour 100 environ de silicium, dont 30 pour 100 de silicium libre. Nous avons obtenu des produits beaucoup plus riches en réduisant l'émeraude ou d'autres silicates naturels acides, tels que les feldspaths, par le charbon au four électrique (Lebeau)⁽³⁷⁾.

Schied⁽³⁸⁾ a breveté un procédé de préparation industrielle du silicium en réduisant la silice par le siliciure de carbone au four électrique.

La plupart des siliciums industriels renferment parfois une assez forte proportion d'impuretés. B. Neumann^(38 a) a donné les résultats d'analyses d'un certain nombre d'échantillons de silicium du commerce. La teneur en silicium varie de 70 à 97 pour 100.

Silicium électrolytique. — H. Sainte-Claire Deville⁽³⁹⁾ a le premier obtenu le silicium par voie électrolytique, d'une façon accidentelle, en électrolysant un chlorure double d'aluminium et de sodium impur. Il indiqua, en outre, que l'électrolyse de toutes les substances siliceuses qui se dissolvent à chaud dans les fluorures alcalins pouvaient conduire à la préparation électrolytique du silicium. Il utilisa particulièrement un mélange de fluorure de sodium et de fluorure de potassium en fusion dans lequel il dissolvait de la silice calcinée. Ce mode de formation du silicium fut aussi indiqué par Gore⁽⁴⁰⁾.

(37) LEBEAU. *Ann. Ch. Ph.* (7)-**16**-457-1899. — (37 a) KÜRNE. *J. Chem. Soc.* **86**-351-1904. — (37 b) HOLLMAN. *R. T. Pays-Bas.* **23**-581-1904. — (38) SCHEID. *Chem. Centr. Bl.* **I**-1120-1900. — (38 a) B. NEUMANN. *Chem. Zeit.* **24**-869 et 888-1900. — (39) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Ann. Ch. Ph.* (3)-**43**-31-1855; **49**-69-1857; *C. R.* **39**-321-1854. — (40) GORE. *Chem. N.* **50**-115-1884. — (41) ULLIK. *Ber. Ac. Wien.* (2)-**52**-115-1865. — (42) HAMPE. *Chem. Zeit.* **12**-841-1888. —

Ullik⁽⁴¹⁾ réalisa l'électrolyse d'un mélange de fluosilicate de sodium et de fluosilicate de potassium.

Hampe⁽⁴²⁾ a observé la mise en liberté de silicium amorphe dans l'électrolyse du silicate de sodium fondu.

Plus récemment, Minet⁽⁴³⁾ a soumis à l'électrolyse un mélange formé de 60 gr. de chlorure de sodium, 50 gr. de fluorure double d'aluminium et de sodium, 5 parties d'alumine et 5 parties de silice. Il a obtenu dans ces conditions des alliages renfermant du silicium, mais n'a pas isolé de silicium pur. L'électrolyse des composés siliciés est donc encore fort peu étudiée.

Propriétés physiques. — Le silicium amorphe est une poudre brune, de coloration un peu plus claire que celle du bore amorphe.

Le silicium cristallisé est d'un gris ardoise. Il possède l'éclat métallique et se présente sous des aspects un peu différents suivant le mode de formation employé. Lorsqu'on le prépare au moyen du zinc, il affecte plus particulièrement la forme octaédrique; préparé au moyen de l'aluminium, il est généralement lamellaire, bien que, dans ce cas, la vitesse du refroidissement ait une influence très grande sur la forme des cristaux. D'une façon générale, on peut dire que le silicium cristallisé varie comme aspect, suivant la nature du métal dissolvant et les conditions du refroidissement.

FORME CRISTALLINE. — La forme du silicium cristallisé dans le zinc a été étudiée par De Sénarmont⁽⁴⁴⁾.

Les aiguilles de silicium que l'on obtient par ce procédé sont généralement des prismes hexaèdres, terminés, soit par un pointement trièdre dont les faces reposent symétriquement sur les arêtes alternes; soit par un pointement hexaèdre très aigu, plus ou moins déformé et dont les faces paraissent reposer symétriquement sur celles du prisme, avec lesquelles elles se raccordent insensiblement.

D'autres groupements présentent des files rectilignes de petits cristaux d'apparence rhomboédrique, juxtaposés les uns aux autres suivant leur axe de figure et dans une situation parallèle (fig. 1).

Les angles des arêtes culminantes ou des pointements trièdres des prismes sont égaux à $70^{\circ},52$. (Angle du tétraèdre régulier.)

On distingue en outre : dans certaines préparations des piles d'octaèdres réguliers parfaits, enfilés sur une même normale commune à deux de leurs faces parallèles, le cristal extrême simulant encore un pointement rhomboédrique (fig. 2).

Lorsque le silicium cristallise par volatilisation, il affecte ces mêmes formes cristallines (Moissan)⁽³⁵⁾. Nous avons observé également cette formation de silicium en chapelets d'octaèdres dans la préparation du silicium par l'aluminium, dans les circonstances suivantes : un fragment de métal ayant été projeté sur le couvercle de terre recouvrant le creuset

(43) MINET. C. R. 112-1215-1891. — (44) DE SÉNARMONT. AN. CH. PH. (3)-47-169-1856. —

au moment de la réaction, est resté exposé à l'excès de gaz fluorure de silicium provenant de la décomposition du fluosilicate de potassium par la chaleur. La transformation du métal a été complète, en donnant un amas de fluorure d'aluminium hérissé de fines aiguilles formées par des piles de cristaux octaédriques de silicium (Lebeau).

Descloizeaux a rencontré des octaèdres réguliers isolés, mesurables sur tout leur contour avec des angles de $129^{\circ},28$.

Le silicium en aiguilles, quoique d'apparence rhomboédrique, cristallise donc comme le diamant dans le premier système.

Enfin, Miller ⁽⁴⁵⁾ a examiné la variété dite graphitoïde et a constaté que la forme de ce silicium était encore l'octaèdre, mais avec une modifica-

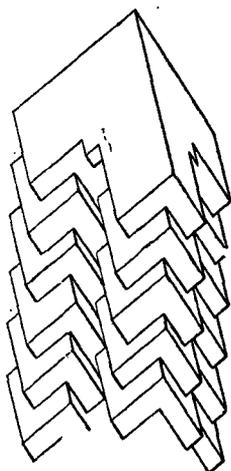


Fig. 1.

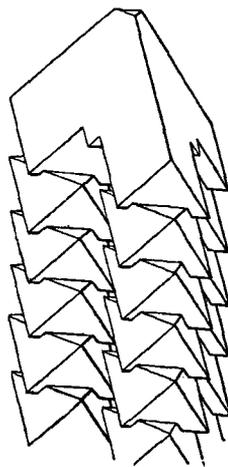


Fig. 2.

tion différente. Ces cristaux dérivent également du système cubique, leur aspect diffère seulement par suite d'une déformation par raccourcissement suivant un axe ternaire et aplatissement suivant deux faces opposées de l'octaèdre alors que, pour le silicium en aiguilles, les octaèdres sont déformés par allongement suivant un axe ternaire.

On attribue quelquefois au silicium dit graphitoïde une coloration d'un gris fer avec reflet rougeâtre et au silicium en aiguilles une teinte rappelant celle du fer oligiste ; c'est là un caractère très variable suivant la nature du métal dissolvant et la grosseur des cristaux. Nous avons constaté que le silicium finement pulvérisé possédait une certaine transparence, quelle que soit sa provenance, et présentait alors une coloration d'un rouge brun.

DURETÉ. — Le silicium raye le verre mais n'entame pas la topaze. Sa dureté serait égale à 7, d'après Rydberg ⁽⁴⁶⁾.

DILATATION. — L'étude de la dilatation du silicium a été faite par Fizeau ⁽⁴⁷⁾, sur le silicium fondu,

⁽⁴⁵⁾ MILLER. Jahresb. 191-1866; Ph. Mag., (4)-31-397-1866. — ⁽⁴⁶⁾ RYDBERG. Z. ph. Chem.

Coefficient de dilatation linéaire : $\alpha_{\theta=40} = 0,00006415$.

Variation du coefficient pour un degré $\frac{\Delta \alpha}{\Delta \theta} = 1,69$.

Allongement de l'unité de longueur calculé de 0° à 100° :

$$100 \left(\alpha_{\theta=40} + 10 \frac{\Delta \alpha}{\Delta \theta} \right) = 0,000780.$$

CHALEUR SPÉCIFIQUE. — La chaleur spécifique du silicium a été déterminée par Regnault. Ce savant a opéré sur deux variétés de silicium, le silicium cristallisé dans le zinc et le silicium fondu. Il a obtenu les résultats suivants pour la chaleur spécifique de ce corps entre 20° et 100° environ.

Silicium cristallisé.		Silicium fondu.	
1 ^{er} échantillon	0,1673	1 ^{er} échantillon	0,1557
2 ^e —	0,1762	2 ^e —	0,1630
3 ^e —	0,1742	3 ^e —	0,1730
4 ^e —	0,1784		
Moyenne	0,1774		

Le troisième échantillon de silicium fondu était celui qui présentait la plus grande pureté.

Kopp a trouvé pour le silicium cristallisé dans l'aluminium 0,181.

Weber a fait de nouvelles déterminations entre $-39^\circ,07$ et $+252^\circ$ qui ont établi que la chaleur spécifique du silicium croissait avec la température pour tendre à partir de 212° vers une limite voisine de 0,202. — Ses résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

— $39^\circ,07 = 0,156$	+ $156^\circ,60 = 0,1964$
+ $45^\circ,45 = 0,1697$	+ $212^\circ,00 = 0,2011$
+ $71^\circ,07 = 0,1833$	+ $252^\circ,05 = 0,2029$
+ $100^\circ,09 = 0,1901$	

FUSIBILITÉ. — Les premiers essais sur la fusibilité du silicium ont été réalisés par Despretz⁽⁵⁰⁾. Mais les expériences de ce savant furent faites avec un silicium préparé par le procédé de Berzelius. Or cette préparation fournit, toujours d'après Vigouroux, un produit impur. D'ailleurs le silicium fondu qu'il décrit ne possède pas l'aspect que nous connaissons aujourd'hui pour ce dernier corps.

H. Sainte-Claire Deville⁽⁵¹⁾ a obtenu, dans plusieurs expériences du silicium fondu, notamment en chauffant, jusqu'à départ complet du zinc, un culot de ce métal saturé de cristaux de silicium, ou bien encore, en exposant à un violent feu de forge les nacelles renfermant le mélange de sel marin et de silicium, résultant de l'action du chlorure de silicium sur le sodium.

Enfin, il a fondu directement le silicium cristallisé et a pu même le

33-353-1900. — (47) FIZEAU, C. R. 68-1125-1869. — (48) REGNAULT, An. Ch. Ph. (3)-63-57-1861. — (49) KOPP, An. Chem. Pharm. Lieb. (Suppl.) 3-73-1864-1865. — (50) DESPRETZ, C. R. 29-544-1840. — (51) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, An. Ch. Ph. (3)-49-65-1857; C. R. 45-165-

couler dans une lingotière. Pour préserver les cristaux de silicium de l'oxydation superficielle pendant la fusion, ce qui aurait empêché la réunion de la matière, il recommandait d'ajouter quelques fragments de sodium. La température nécessaire pour opérer cette fusion est celle que l'on peut produire avec un bon four à vent, ou encore avec la forge de Deville, en ayant soin d'employer, comme combustible, du coke de cornue en menus fragments. Cette température est donc environ de 1400° à 1500°. Aucune détermination rigoureuse n'a été faite.

Au four électrique, la fusion s'opère en quelques minutes et c'est généralement sous la forme de silicium fondu, que ce métalloïde est obtenu industriellement ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Le silicium fondu est d'un gris d'acier bleuté, sa couleur ne diffère pas sensiblement de celle du silicium cristallisé. Sa cassure est très cristalline.

VOLATILITÉ. — Le silicium paraît ne pas se volatiliser sensiblement aux températures habituelles de nos foyers, ainsi qu'il résulterait des expériences de Schutzenberger et Colson⁽⁵²⁾. Ces savants firent notamment l'expérience suivante :

Du silicium cristallisé a été placé au fond d'un petit creuset en charbon de cornue, et recouvert d'un disque de même matière, sur lequel reposait une lame de platine. Le creuset, fermé par un couvercle tourné, était enfoncé dans une brasque titanifère et maintenu pendant une heure et demie au blanc éblouissant. Le platine n'a que très peu augmenté de poids et ses propriétés n'ont guère été altérées. Or, on sait que le silicium possède à haute température une grande affinité pour le platine et le transforme en un siliciure fusible. Dans cette expérience, le platine ne fondait pas et n'augmentait pas de poids.

Nous croyons, cependant, que l'expérience précédente n'est pas suffisamment probante, étant données nos connaissances actuelles sur les propriétés du silicium et son affinité pour le carbone. Les vapeurs de silicium, qui auraient pu se produire, auraient été vraisemblablement absorbées par le disque de charbon de cornue recouvrant le silicium.

Au four électrique, le silicium distille avec la plus grande facilité. « Avec un courant de 500 ampères et 80 volts, on peut obtenir la volatilisation du silicium. On trouve, sur le tube froid, de petites sphères de silicium fondu, attaquables par le mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique » (H. Moissan)⁽⁵³⁾.

DENSITÉ. — Le silicium amorphe pur, préparé par l'action du magnésium sur la silice, a pour densité 2,55 à 15° (Vigouroux)⁽⁹⁾.

La densité du silicium cristallisé est à peu près la même.

Silicium cristallisé dans l'aluminium : 2,49 à 10° (Wöhler)⁽⁵⁴⁾ ; 2,495 (Harmening)⁽⁵⁵⁾ ; 2,004, 2,194 et 2,197 (Winkler)⁽⁵⁶⁾ ; 2,557 (Miller)⁽⁵⁷⁾ ; 2,49 (Deville)⁽⁵⁸⁾.

1857. — (52) SCHUTZENBERGER ET COLSON. C. R. 94-1712-1882. — (53) H. MOISSAN. *AN. CH. PH.* (7)-8-141-1896. — (54) WÖHLER. *AN. CHEM. PHARM. LIEB.* 97-266-1856. — (55) HARMENING. *AN. PH.*

Silicium cristallisé dans le zinc : 2,48 (Playfair)⁽⁵⁹⁾.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES. — La réfraction moléculaire du silicium a été trouvée égale à 6,7 par Haagen⁽⁶⁰⁾ et à 11,25 par Kanonnikow⁽⁶¹⁾. Gladstone a démontré que la réfraction moléculaire varie avec la nature des combinaisons siliciées. Les recherches plus récentes de Gino Abati⁽⁶²⁾ conduisent aux mêmes conclusions.

Le pouvoir rotatoire moléculaire, calculé au moyen du pouvoir rotatoire du quartz, est de 0,27 [Schrauf⁽⁶³⁾, Haagen⁽⁶⁰⁾].

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DU SILICIUM. — Le silicium fondu et cristallisé conduit faiblement l'électricité et s'échauffe par suite considérablement, sous l'influence du courant. Becquerel⁽⁶⁴⁾ a rendu manifeste cette propriété par une expérience de cours très élégante :

« Si l'on met du silicium, en petits cristaux cylindroïdes, dans une capsule de platine en communication avec un des pôles d'une pile et que l'on ferme le circuit avec un fil de platine en ne touchant qu'un des cristaux, on voit aussitôt ce dernier devenir incandescent ainsi que les cristaux adjacents. En élevant le fil, tous les cristaux se suivent en formant une chaîne ayant une température rouge blanc. »

F. Le Roy⁽⁶⁵⁾ a songé à utiliser la très faible conductibilité du silicium au chauffage par l'électricité, il se sert du silicium cristallisé qu'il agglomère sous forme de bâtons. Il a comparé la résistance de ces agglomérés de silicium avec celle du charbon et du maillechort.

Les mesures étaient faites sur des bâtons ayant 40 millimètres carrés de section sur 10 centimètres de longueur.

Il a publié les résultats comparatifs suivants :

Silicium	200 000 000	microhms.
Charbon	150 000	—
Maillechort	850	—

SPECTRE. — Les premiers travaux sur le spectre du silicium furent publiés par Plucker⁽⁶⁶⁾ en 1859. Peu après, de nouvelles déterminations furent faites par Seguin⁽⁶⁷⁾. En 1864, Mitscherlich⁽⁶⁸⁾ obtint un spectre continu par la combustion d'un mélange d'hydrogène et de fluorure de silicium. Salet⁽⁶⁹⁾ répéta cette expérience avec les chlorure, bromure et iodure de ce métalloïde et put obtenir des spectres de lignes, qui par comparaison, lui permirent d'établir les raies propres au silicium. Il examina également le spectre de l'étincelle jaillissant entre deux pôles de

Chem. Pogg. 97-487-1856. — ⁽⁵⁶⁾ WINKLER. J. prakt. Chem. 91-199-1864. — ⁽⁵⁷⁾ MILLER. Proc. Roy. Soc. Edin. 4-241-1862. — ⁽⁵⁸⁾ DEVILLE. An. Ch. Ph. (5)-49-71-1857. — ⁽⁵⁹⁾ PLAYFAIR. Proc. Roy. Soc. Edin. 4-241-1862. — ⁽⁶⁰⁾ HAAGEN. An. Ph. Chem. Pogg. 131-117-1867. — ⁽⁶¹⁾ KANONNIKOW. Ber. Chem. Gesell. 17-157-1884; B. Soc. Ch. (2)-41-549-1884. — ⁽⁶²⁾ GINO ABATI. Gazzet. ch. ital. 27-437-1897. — ⁽⁶³⁾ SCHRAUF. An. Ph. Chem. Pogg. 127-544-1866. — ⁽⁶⁴⁾ BECQUEREL. C. R. 56-240-1865. — ⁽⁶⁵⁾ LE ROY. C. R. 126-244-1898. — ⁽⁶⁶⁾ PLUCKER. An. Ph. Chem. Pogg. 107-551-1859. — ⁽⁶⁷⁾ SEGUIN. C. R. 54-095-1862. — ⁽⁶⁸⁾ MITSCHERLICH. An. Ph. Chem. Pogg. 121-459-1864. — ⁽⁶⁹⁾ SALET. An. Ch. Ph. (4)-28-65-1875. — ⁽⁷⁰⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 73-620-1871. — ^(70 a) LIVENIG et DEWAR. Phil.

silicium. De leur côté, Troost et Hautefeuille⁽⁷⁰⁾, dans un travail d'ensemble sur les spectres des métalloïdes, ont étudié le spectre de l'étincelle jaillissant dans le chlorure de silicium. Depuis, des déterminations nouvelles ont été faites par Liveing et Dewar^(70a); citons encore parmi les observations plus récentes celles d'Eder et Valenta⁽⁷¹⁾, de A. de Gramont⁽⁷²⁾, d'Hartley⁽⁷³⁾, de Lockyer⁽⁷⁴⁾, de Lunt^(74a), d'Hartmann^(74b) et de Lockyer et Baxandall^(74c). Le spectre du silicium comporte un assez grand nombre de raies réparties dans toute l'étendue du spectre.

Propriétés chimiques. — ACTION DES MÉTALLOÏDES. — Il est actuellement établi que le silicium amorphe pur ne diffère pas au point de vue chimique du silicium cristallisé. La plus ou moins grande activité que le silicium amorphe semble posséder, dans quelques cas, paraît surtout attribuable à un état plus ou moins grand de division.

L'hydrogène n'a pas d'action sensible sur le silicium à des températures peu élevées. La production d'hydrogène silicié, par union directe du silicium et de l'hydrogène à la température de l'arc électrique, n'a pu être réalisée par Friedel⁽⁷⁵⁾. Récentement Dufour⁽⁷⁶⁾ a repris cette expérience et a conclu qu'une très petite quantité d'hydrure SiH^4 pouvait prendre naissance dans ces conditions. Antérieurement, Vigouroux⁽⁷⁷⁾ avait également admis la formation d'un hydrogène silicié spontanément inflammable dans l'action directe de l'hydrogène sur le silicium chauffé en présence d'un métal à la température du rouge blanc. Selon Dufour⁽⁷⁸⁾, cette production d'hydrogène silicié à haute température expliquerait les phénomènes de volatilisation apparente du silicium dans le tube de Geissler à hydrogène silicié.

Le fluor attaque le silicium à la température ordinaire avec une vive incandescence (Moissan)⁽⁷⁹⁾; mais le fluor liquide est sans action (Moissan et Dewar)^(79a). Le chlore réagit aussi avec incandescence à des températures variant avec l'état de division du silicium. Vigouroux⁽⁸⁰⁾ a déterminé ces températures pour le silicium amorphe. Le chlore produit l'incandescence à 450° et le brome à 500° . Hempel et Haasy^(78a) ont trouvé pour la température d'attaque par le chlore 280° . L'iode réagit au rouge mais sans incandescence visible. Dans ces réactions, le silicium est transformé en composé halogéné.

Le silicium ne s'attaque que superficiellement quand on le chauffe dans un courant d'oxygène. La mince pellicule de silice qui se forme tout d'abord empêche l'oxydation de se produire d'une façon appréciable.

Trans. **174**-222-1885. — (71) EDER et VALENTA. Sitz. Akad. Wien. **107**-II-41. — (72) DE GRAMONT. C. R. **124**-192-1897; **126**-4155-1898; B. Soc. Ch. (3)-**19**-551-1898. — (73) HARTLEY. Chem. N. **48**-195-1885; Proc. Roy. Soc. **68**-109-1901. — (74) LOCKYER. Proc. Roy. Soc. Lond. **65**-449-1899; **67**-405-1901. — (74a) LUNT. Proc. Roy. Soc. **66**-44-1900. — (74b) HARTMANN. Chem. Centr. Bl. **2**-981-1903. — (74c) LOCKYER et BAXANDALL. Proc. Roy. Soc. Lond. **74**-296-1904. — (75) FRIEDEL. An. Ch. Ph. (5)-**20**-33-1880; C. R. **73**-497-1871. — (76) DUFOUR. C. R. **138**-1040-1904. — (77) VIGOUROUX. C. R. **138**-1168-1904. — (78) DUFOUR. C. R. **138**-1169-1904. — (78a) HEMPEL et HAASY. Z. anorg. Chem. **23**-32-1900. — (79) MOISSAN. Ann. Ch. Ph. (6)-**24**-224-1891. — (79a) MOISSAN et DEWAR. B. Soc. Ch. (3)-**29**-451-1903. — (80) LEBEAU-

Vigouroux⁽⁹⁾ a réussi à provoquer la combustion vive du silicium amorphe en le chauffant brusquement dans une atmosphère d'oxygène pur. Il se forme de la silice SiO_2 .

Le soufre se combine au silicium avec incandescence vers 600° en donnant du sulfure.

Au-dessous de 1000° , l'azote est sans action; à plus haute température, il se forme un azoture. Le phosphore et l'arsenic, l'antimoine et le bismuth sont sans action à leur température d'ébullition.

Le bore et le carbone s'y combinent à haute température. Ce dernier donne notamment un composé intéressant : le siliciure de carbone SiC . L'étain dissout le silicium sans former de combinaison. Le titane et le zirconium donnent des siliciures à la température du four électrique.

ACTION DES MÉTAUX. — Un très grand nombre de métaux se combinent au silicium et donnent des siliciures définis, parfois très bien cristallisés. D'autres, au contraire, dissolvent simplement ce métalloïde lorsqu'ils sont fondus et l'abandonnent sous forme de cristaux en se solidifiant. La combinaison du silicium avec les métaux peut se faire à une température bien inférieure à la fusion des corps mis en présence, ainsi que l'a observé Lebeau⁽⁸⁰⁾ pour le fer, le nickel et le cobalt.

Les métaux alcalins, potassium et sodium, ne paraissent pas s'unir directement au silicium. Le lithium, au contraire, donne un silicium défini Si^2Li^6 , qui a été étudié par Moissan^(80 a).

Parmi les métaux alcalino-terreux, l'action seule du calcium a été étudiée. Ce métal se combine directement au silicium (Moissan)⁽⁸¹⁾.

Le glucinium s'unit au silicium à haute température (Lebeau). Le magnésium fournit avec facilité un siliciure.

Le fer et les métaux voisins se combinent directement au silicium. Le plus généralement un même métal donne naissance à plusieurs siliciures. Citons encore parmi les métaux capables de s'unir directement au silicium : le cuivre, le platine et les métaux du même groupe.

Parmi les métaux qui ne réagissent pas sur le silicium, se rangent le mercure, l'or, l'argent, le plomb, le zinc et le cadmium. Pour la plupart de ces derniers, il y a cependant dissolution du silicium dans le métal en fusion.

La solubilité du silicium dans le plomb, le zinc et l'argent a été étudiée par Moissan et Siemens^(81 a). Le silicium ne commence à se dissoudre dans le plomb que vers 1250° . Dans le tableau ci-dessous, se trouvent résumés les résultats des déterminations comprises entre 1200° et 1500° .

Si dissous à 1250° :	0,025	pour 100 -
— 1350° :	0,070	—
— 1400° :	0,150	—
— 1450° :	0,210	—
— 1550° :	0,790	—

B. Soc. Ch. (3)-27-44-1902. — ^(80 a) MOISSAN. C. R. 134-1083-1902. — ^(80 c) LÉVY. C. R.

— La courbe représentative de ces résultats montre que cette solubilité croît relativement vite avec la température (fig. 5).

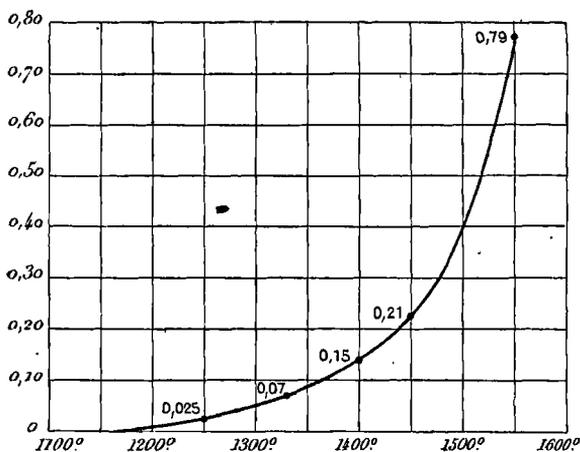


Fig. 5.

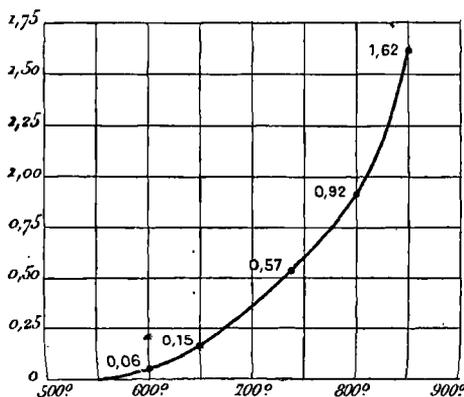


Fig. 4.

La solubilité dans le zinc croît d'une façon encore plus rapide [avec l'élevation de température (fig. 4).

Si dissous à 600° :	0,06	pour 100
" — 650° :	0,15	—
" — 750° :	0,57	—
" — 800° :	0,92	—
" — 850° :	1,62	—

L'argent dissout beaucoup plus de silicium que le plomb et le zinc. La

124-1148-1895. — (80 d) TANMANN. Z. anorg. Chem. 43-570-1905. — (81) MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-21-865-1899. — (81 a) MOISSAN et SIEMENS. C. R. 138-657 et 1299-1904. — (81 b) Du-

solution se produit dès la température de fusion. En outre, une partie du silicium dissous subit une modification allotropique et devient soluble dans l'acide fluorhydrique. Nous reviendrons plus loin à propos de l'étude des variétés allotropiques du silicium sur ce curieux phénomène.

La solubilité totale du silicium dans l'argent, sans tenir compte de la proportion relative des deux variétés de silicium, est représentée par les nombres suivants :

Température.	Silicium pour 100 d'argent.
970°	9,22
1150°	14,89
1250°	19,26
1470°	41,46

Ces résultats sont représentés par la courbe suivante (fig. 5)

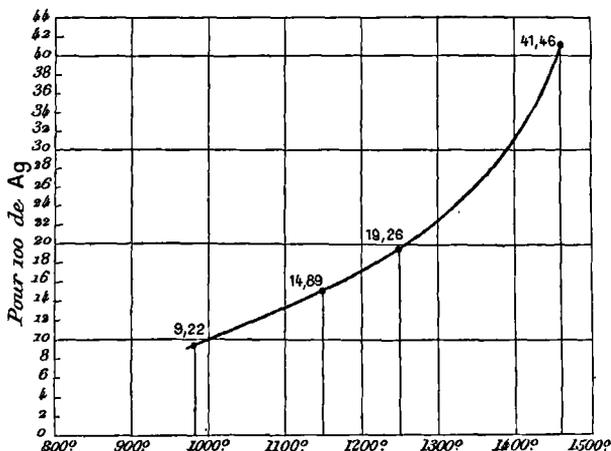


Fig. 5.

Le silicium peut donc se dissoudre dans un certain nombre de métaux sans donner de combinaisons, alors qu'il est susceptible de former avec d'autres des composés définis. L'étude de ces siliciures a fait de notables progrès dans ces dernières années. On peut les préparer à l'aide des procédés suivants :

1° Union directe du silicium avec le métal.

2° Réduction d'un oxyde métallique par le silicium, ou bien réduction au moyen du charbon d'un silicate métallique ou d'un mélange d'oxyde et de silice.

3° Action d'un métal réducteur tel que le sodium, le magnésium ou l'aluminium, sur un composé silicié (silice, fluosilicates alcalins, etc.) en présence du métal ou de l'oxyde du métal à combiner.

4° Action d'un composé halogéné du silicium sur un métal.

Ces différents procédés ont permis de préparer un certain nombre de siliciures définis et cristallisés. Cependant ils ne sont guère applicables que dans le cas où il s'agit d'obtenir pour un métal déterminé le composé renfermant la plus faible ou la plus forte proportion de silicium. Pour la préparation des siliciures définis intermédiaires, on peut avoir recours à la méthode que nous avons utilisée pour la préparation des siliciures des métaux de la famille du fer et qui consiste à faire agir le silicium sur un métal en présence d'un dissolvant qui permet de faire varier à volonté les proportions relatives de silicium et de métal à combiner. Parmi les substances qui dissolvent aisément le silicium et la plupart des siliciures métalliques, il convient de citer, en première ligne, le siliciure de cuivre. Ce siliciure a, en outre, l'avantage d'être très facilement attaqué par l'acide azotique étendu, réactif sans action sur un très grand nombre de siliciures.

ACTION DES CORPS COMPOSÉS. — Les hydracides gazeux attaquent le silicium en donnant le composé halogéné correspondant, ou un mélange de ce composé et d'un composé ternaire hydrogéné.

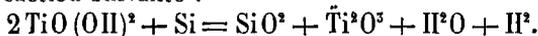
L'hydrogène sulfuré donne, à la température du rouge, du sulfure de silicium.

Le gaz ammoniac est décomposé au rouge, il se dégage de l'hydrogène, et l'azote est fixé par le silicium.

La vapeur d'eau est décomposée au rouge cerise, mais la réaction est rapidement entravée par suite de la formation de silice.

Le silicium réduit la plupart des composés oxygénés des métalloïdes; le protoxyde d'azote, le bioxyde d'azote, l'anhydride phosphorique, l'anhydride arsénieux sont réduits et parfois même la réaction est vive et a lieu avec incandescence. L'anhydride carbonique est ramené à l'état d'oxyde de carbone. L'oxyde de carbone et l'anhydride sulfureux ne sont pas sensiblement altérés vers 1000°. Il en est de même de l'anhydride borique. L'anhydride iodique fournit de l'iode libre et de la silice (Ditte)^(80 b).

À haute température, le siliciure décompose le chlorure de titane avec formation de siliciure de titane (Lévy)^(80 c). D'après Tammann^(80 d), l'acide métatitanique $2\text{TiO}(\text{OH})^2$ donne, à haute température avec le silicium, la réaction suivante :



Le silicium mélangé d'alumine provenant de la réduction de la silice par l'aluminium se comporterait comme le carbone en présence du chlore ou de l'acide chlorhydrique et il se formerait, selon Dubouin et Gauthier^(81 b), du chlorure d'aluminium et non du chlorure de silicium et du silicichloroforme. D'après Vigouroux^(81 c), la réaction ne se produirait de cette manière que par suite de la présence, dans le mélange, d'aluminium libre; après traitement aux acides, le silicium est seul attaqué.

(80) MOISSAN et SIEMENS. C. R. 138-930-1904. — (81) LÉBEAU. B. Soc. Ch. (3)-27-42-1902.

Les acides étendus ou concentrés sont sans action sur le silicium, sauf le mélange d'acide nitrique et fluorhydrique, qui le dissout facilement même à froid. L'acide fluorhydrique aqueux est sans action.

Les lessives alcalines dissolvent rapidement le silicium en dégageant de l'hydrogène. Moissan et Siemens⁽⁸²⁾ ont montré que, en présence d'une trace d'alcali, l'eau était décomposée à une température voisine de 100°. Il suffit de chauffer l'eau et le silicium dans un vase de verre pour que la trace d'alcali, qui provient de l'attaque du récipient, provoque la réaction.

En milieu acide, le silicium est beaucoup plus résistant. Lebeau⁽⁸³⁾ a montré que le silicium très divisé n'était pas attaqué vers 100° par l'acide azotique étendu de son volume d'eau et par quelques solutions salines.

Un très grand nombre d'oxydes métalliques sont réduits par le silicium, surtout à la température du four électrique, ce qui permet de préparer ainsi des métaux plus ou moins siliciés.

Les hydrates et les carbonates alcalins en fusion oxydent violemment le silicium.

Les oxydants tels que le chromate de plomb, le bichromate de potassium, le chlorate de potassium l'attaquent aussi très facilement.

États allotropiques. — On a longtemps considéré le silicium comme présentant plusieurs états allotropiques et l'on admettait parfois pour ce métalloïde les variétés suivantes :

Silicium amorphe actif (variété α de Berzélius).

Silicium amorphe passif (variété β de Berzélius).

Silicium graphitoïde.

Silicium octaédrique.

L'identité chimique de ces deux dernières variétés est complètement établie et, d'autre part, Miller a montré leurs relations cristallographiques.

Les deux variétés de silicium amorphes admises par Berzélius sont constituées par des produits impurs, et, ainsi que nous l'avons déjà indiqué plus haut, les différences observées entre leurs propriétés doivent être attribuées à leur différence de composition.

En 1904, Moissan et Siemens^(81 a) étudièrent la solubilité du silicium dans le plomb, le zinc et l'argent. Ce dernier métal dissout beaucoup plus de silicium que le plomb ou le zinc, et une partie du silicium qui est entré en solution dans l'argent et qui s'est séparé à l'état cristallisé avant la solidification du métal possède la propriété d'être soluble dans l'acide fluorhydrique. La quantité de silicium, soluble dans l'acide fluorhydrique, diminue au fur et à mesure que la teneur en silicium total augmente. Au contraire, dans l'argent qui n'est pas saturé de silicium, la quantité de silicium soluble dans l'acide fluorhydrique augmente, et, lorsque l'argent

— (81) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 1-169 et 2-210-1824. — (82) DUMAS. An. Ch.

renferme moins de 2 pour 100 de silicium, ce dernier est à peu près entièrement soluble dans l'acide fluorhydrique.

Nous donnons ci-dessous les résultats numériques publiés par Moissan

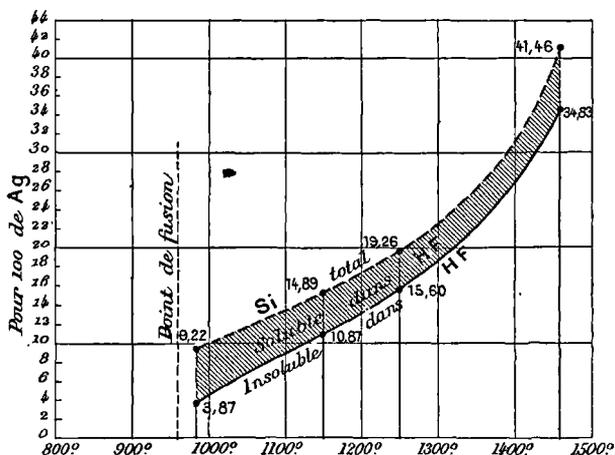


Fig. 6.

et Siemens ainsi que les courbes représentatives (fig. 6) de ces différentes déterminations :

TEMPÉRATURE	SILICIUM dans 100 parties Ag	Si SOLUBLE	SILICIUM INSOLUBLE
970°	9,22	5,35	3,87
1150°	14,89	4,02	10,87
1250°	19,26	3,66	15,60
1470°	41,46	6,63	34,83

Les cristaux de cette nouvelle variété de silicium se présentent en lamelles minces, jaunes et transparentes, de même couleur que le silicium préparé par l'aluminium. La densité est comprise entre 2,38 et 2,42. Elle est donc sensiblement la même que celle du silicium cristallisé ordinaire.

La solubilité dans l'acide fluorhydrique est le seul caractère chimique qui le différencie du silicium ordinaire. Cette propriété persiste si on le chauffe à 1200° dans l'hydrogène.

On pourrait encore vraisemblablement considérer comme une variété allotropique un silicium amorphe très actif, réduisant les solutions métalliques et obtenus par Moissan et Smiles dans la décomposition de l'étincelle de l'hydrure de silicium Si^2H^6 . Ce silicium amorphe se pré-

Ph. (2)-33-567-1826. — (86) GAUDIN. An. Ch. Ph. (2)-52-125-1855. — (88) REGNAULT. An.

sente sous forme de longs filaments laineux, de couleur plus claire que le silicium amorphe préparé au moyen du magnésium. Moissan le considère comme du silicium ne devant son activité plus grande qu'à une extrême division. On ne connaît bien que la nouvelle variété cristallisée et soluble dans l'acide fluorhydrique.

Valence. — Le silicium est un élément tétravalent. Son composé hydrogéné saturé est l'hydrogène silicié gazeux SiH_4 . Moissan et Smiles ont isolé un second hydrure Si^2H_6 correspondant à l'éthane. Cette tétravalence du silicium permet de faire ressortir un grand nombre d'analogies dans les composés de ce métalloïde et dans ceux du carbone, mais les atomes ne paraissent pas posséder, comme ceux du carbone, la propriété de s'unir entre eux, surtout dans les composés organiques dont les propriétés sont d'ailleurs fort différentes de celles des composés correspondants du carbone.

Poids atomique. — Le poids atomique du silicium fut déterminé pour la première fois par Berzélius⁽⁸⁴⁾, qui adopta pour son équivalent le nombre 277,8, l'équivalent de l'oxygène étant 100. La formule de la silice était représentée par SiO^3 . Pour Berzélius, la silice pouvait en effet être comparée à l'anhydride sulfurique. La formule du feldspath orthose était analogue à celle de l'alun. En 1826, Dumas⁽⁸⁵⁾, dans son mémoire sur quelques points de la théorie atomistique, admet un poids atomique trois fois plus faible, 92,5, la formule de la silice étant alors SiO . Il se base pour le choix de ce nombre sur la détermination de la densité de vapeur du chlorure et du fluorure de silicium. Gaudin⁽⁸⁶⁾ proposa, en 1853, d'attribuer à la silice la formule SiO^2 et au chlorure de silicium la formule SiCl_4 en s'appuyant sur les analogies que présente la silice au point de vue chimique, avec les oxydes de titane et d'étain, et sur l'application de l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère aux densités de vapeur du chlorure et du fluorure de silicium. La formule SiO^2 , qui est celle que nous reconnaissons aujourd'hui à la silice, ne fut pas admise à cette époque et d'autres formules furent proposées, notamment par Gmelin, Regnault⁽⁸⁸⁾, Gerhardt⁽⁸⁹⁾. Ce n'est qu'en 1850 que cette formule fut de nouveau acceptée par Odling⁽⁹⁰⁾ et définitivement établie à la suite des recherches de Marignac sur l'isomorphisme. Elle fut en outre confirmée par les recherches de Friedel et Ladenburg⁽⁹¹⁾ et de Friedel et Craft⁽⁹²⁾ sur les composés organiques volatils du silicium.

Dumas⁽⁹³⁾ se rallia à l'opinion émise par Marignac et fit une nouvelle détermination du poids atomique du silicium en utilisant la même méthode que Pelouze⁽⁹⁴⁾ avait choisie ultérieurement, l'analyse du chlorure de silicium pur. Il trouva pour l'équivalent la valeur moyenne 14,01, soit

Ch. Ph. (3)-1-159-1844. — (86) GERHARDT. J. prakt. Chem. 4-44 et 105-1855. — (90) OURLING. Ph. Mag. (4)-13-368-1850. — (91) FRIEDEL et LADENBURG. An. Ch. Ph. (4)-23-450-1871. — (92) FRIEDEL et CRAFT. An. Ch. Ph. (4)-9-55-1866. — (93) DUMAS. An. Ch. Ph. (5)-55-183-1859. — (94) PELOUZE. C. R. 20-1053-1845. — (95) SCHIEL. An. Chem. Pharm.

28,02 pour le poids atomique. Schiel⁽⁹⁵⁾, en 1861, utilisa également l'analyse du chlorure et trouva pour poids atomique du silicium 29,61.

Winkler⁽⁹⁶⁾ suivit une méthode toute différente et transforma du silicium pur en silice par l'action de la potasse et la décomposition du silicate formé. Ses résultats étaient compris entre 14,43 et 14,69 pour la valeur de l'équivalent. Clarke⁽⁹⁷⁾, en se basant sur ces différentes déterminations, calcula à nouveau le poids atomique et proposa la valeur 28,195. Depuis, Thorpe et Young⁽⁹⁸⁾ firent l'analyse du bromure de silicium pur et trouvèrent comme valeur moyenne $\text{Si} = 28,532$. Clarke⁽⁹⁹⁾, à la suite de calculs plus récents, fut conduit à admettre la valeur 28,181. Récemment, W. Becker et Julius Meyer^(99a) ont été conduits à prendre pour poids atomique de cet élément le nombre 28,21. Le nombre, actuellement adopté par la Commission internationale des poids atomiques, est 28,4 pour $0 = 16$.

Combinaisons du silicium avec l'hydrogène. — Si le silicium semble quelquefois se rapprocher du carbone et donner des composés de constitution comparable, il paraît difficile de pousser la comparaison bien loin, lorsqu'il s'agit des composés hydrogénés. En regard des nombreux carbures d'hydrogène, nous ne pouvons placer que deux siliciures d'hydrogène. L'hydrogène silicié gazeux SiH^4 (Buff et Wöhler)⁽¹⁰⁰⁾, et l'hydrogène silicié liquide Si^2H^6 découvert par Moissan et Smiles⁽¹⁰¹⁾ en 1902. En outre, Ogier⁽¹⁰²⁾ a décrit un hydrure solide ayant pour formule $(\text{Si}^2\text{H}^5)^4$, et qui prend naissance sous la forme d'un enduit jaune, dans l'action de l'effluve sur l'hydrogène silicié SiH^4 . Enfin, Bradley^(102a) considère comme un silico-acétylène Si^2H^2 le produit résultant de l'action des acides sur les siliciures alcalino-terreux. Ce composé paraît se rapprocher beaucoup du silicium de Wöhler, qui se produit d'ailleurs dans la même réaction et renferme, outre du silicium, de l'hydrogène et de l'oxygène.

HYDROGÈNE SILICIÉ GAZEUX $\text{SiH}^4 = 52,44$ (Si : 87,54 ; H : 12,46)

Historique. — L'hydrogène silicié est un corps gazeux qui a été découvert en 1857 par Buff et Wöhler. Ces savants observèrent sa formation, dans l'action des acides sur l'aluminium impur. Le gaz était mélangé d'une forte proportion d'hydrogène.

Il fut obtenu pur par Friedel et Ladenburg⁽¹⁰⁵⁾ dans la décomposition de l'éther siliciformique tribasique en présence du sodium.



Le rôle du sodium n'a pu être exactement déterminé.

Lieb. 120-94-1867. — ⁽⁹⁶⁾ WINKLER, J. prakt. Chem. 91-196-1864. — ⁽⁹⁷⁾ CLARKE, Ph. Mag. (5)-12-101-1881. — ⁽⁹⁸⁾ THORPE et YOUNG, J. Chem. Soc. 51-576-1887. — ⁽⁹⁹⁾ CLARKE, Recalculation of the atomic Weights, Washington 188-1897. — ^(99a) W. BECKER et JULIUS MEYER, Z. anorg. Chem. 43-251-1905. — ⁽¹⁰⁰⁾ BUFF et WÖHLER, An. Chem. Pharm. Lieb. 102-265 ;

[P. LEBEAU.]

Préparation. — Le gaz hydrogène silicié ne se produit immédiatement à l'état de pureté, que dans la seule réaction chimique donnée par Friedel et Ladenburg, qui ont ainsi décrit cette préparation :

« 5 grammes environ d'éther siliciformique ont été introduits dans un tube bouché muni d'un tube abducteur; du sodium a été ajouté et le tube a été chauffé doucement.

« La plus grande partie du gaz qui se dégagait a servi à balayer l'air de l'appareil, et les dernières portions seulement ont été recueillies sur le mercure dans un tube gradué. »

Le gaz ainsi produit a été analysé. Il était constitué par du gaz hydrogène silicié pur.

Lorsque la présence du gaz hydrogène ne gêne point, on peut obtenir un mélange des deux gaz en faisant réagir un acide sur un siliciure métallique (Wöhler)^(104 et 107).

Le siliciure de magnésium paraît être celui qui donne la plus grande proportion d'hydrogène silicié lorsqu'on l'attaque par l'acide chlorhydrique, aussi est-il généralement employé.

Wöhler⁽¹⁰⁵⁾ donne le procédé suivant pour sa préparation :

On mélange intimement :

40 parties de chlorure de magnésium anhydre :

55 parties de fluosilicate de sodium ;

10 parties de chlorure de sodium fondu ;

20 parties de sodium coupé en menus fragments.

On projette ce mélange dans un creuset de Hesse, préalablement porté au rouge et on recouvre immédiatement le creuset, on donne un petit coup de feu; la réaction s'annonce par un crépitement à l'intérieur du creuset. Lorsque le sodium cesse de brûler à l'orifice du creuset, on laisse refroidir.

On obtient une masse de couleur foncée formée par du siliciure de magnésium impur.

On introduit ce siliciure dans un flacon à deux tubulures, dont l'une porte un tube à dégagement et l'autre un tube à entonnoir. L'appareil est ensuite complètement rempli d'eau bouillie, le tube à dégagement se rend sous une cloche, également remplie d'eau privée d'air, et on verse alors l'acide chlorhydrique par le tube à entonnoir. Le gaz se dégage avec violence et il se produit une écume noire qui passe par le tube à dégagement. On transvase ensuite le gaz dans une autre cloche pour le débarrasser de cette écume. Si l'on a eu soin d'employer de l'eau bouillie dans toutes les opérations, le gaz est spontanément inflammable.

Wöhler indique encore pour la préparation du siliciure de magnésium impur le produit résultant de l'action du sodium sur un mélange de

103-218-1857; An. Ch. Ph. (3)-52-257-1858. — ⁽¹⁰⁴⁾ MOISSAN et SMILES. C. R. 134-569-1902; An. Ch. Ph. (7)-27-5-1902. — ⁽¹⁰²⁾ OGIER. C. R. 88-256; 89-1068-1879; An. Ch. Ph. (5)-20-5-1880. — ^(102 a) BRADLEY. Chem. N. 82-140-1900. — ⁽¹⁰³⁾ FRIEDEL et LADENBURG. An. Ch. Ph. (4)-23-459-1871; C. R. 64-559 et 1267-1867. — ⁽¹⁰⁴⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 106-56-1858. — ⁽¹⁰⁵⁾ WÖHLER et MARTIUS. An. Chem. Pharm. Lieb. 107-112-1858. —

cryolithe et de chlorure double de magnésium et de sodium. Geuther⁽¹⁰⁶⁾ prépare le silicium SiMg^2 en réduisant le fluosilicate de sodium par le sodium en présence de magnésium. Gattermann⁽¹⁰⁸⁾ utilise le siliciure que l'on obtient en réduisant 1 partie de sable par 1 partie 1/2 de magnésium.

Moissan et Smiles⁽¹⁰¹⁾ préparent un siliciure de magnésium d'une composition très voisine de SiMg^2 . Ils obtiennent ce composé en chauffant $14^{\text{sr}},2$ de silicium cristallisé finement pulvérisé avec $24^{\text{sr}},5$ de magnésium, mélange qui répond à la formule ci-dessus. Ils le maintiennent au rouge pendant 1 heure 50 minutes dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène pur et sec. Le magnésium utilisé est du magnésium pilonné en poudre fine, tel que l'industrie le fabrique pour la photographie. Il doit être préalablement lavé à l'éther pour éliminer les matières grasses qu'il contient. Ce siliciure est ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique. Le mélange gazeux que l'on obtient renferme, outre de l'hydrogène silicié et de l'hydrogène, une petite quantité d'hydrure liquide de silicium Si^2H^0 ; on le dirige dans un récipient refroidi entre -180° et -200° au moyen d'air liquide. L'appareil utilisé pour la condensation est celui qui a servi à isoler le composé Si^2H^0 , il sera décrit plus loin. A cette basse température, l'hydrogène silicié forme un dépôt blanc solide.

Lorsque la décomposition du siliciure est complète, on procède au fractionnement du produit solide. Dès que la température s'élève, ce solide forme un liquide incolore qui entre bientôt en ébullition et donne de l'hydrogène silicié pur que l'on recueille dans un petit gazomètre à mercure. Il reste à la température ordinaire, dans le récipient, un liquide incolore qui est le nouvel hydrure de silicium Si^2H^0 . Par une deuxième condensation et une nouvelle distillation, on obtient par ce procédé l'hydrogène silicié gazeux rigoureusement pur (Moissan et Smiles)⁽¹⁰¹⁾.

Propriétés physiques. — L'hydrogène silicié est un gaz incolore, non spontanément inflammable à la température et à la pression ordinaire, lorsqu'il est pur, mais une légère élévation de température ou une diminution de pression en provoque la décomposition.

La liquéfaction de l'hydrogène silicié a été effectuée par Ogier⁽¹⁰²⁾ au moyen de l'appareil de Cailletet. Son point critique est voisin de 0° .

TEMPÉRATURE	PRESSIION OBSERVÉE	ÉTAT PHYSIQUE
+ 1°	200 à 300 atmosphères.	Gaz.
0 $^{\circ}$	150 à 200 —	—
— 1°	100 —	Liquide.
— 5°	70 —	—
— 11°	50 —	—

⁽¹⁰⁶⁾ GEUTHER. J. prakt. Chem. 95-424-1865. — ⁽¹⁰⁷⁾ WÜHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 137-

A — 200° l'hydrogène silicié est un solide blanc (Moissan et Smiles)⁽¹⁰¹⁾. L'hydrogène silicié paraît peu soluble dans l'eau bouillie et dans les acides.

Propriétés chimiques. — La chaleur décompose l'hydrogène silicié en silicium amorphe et hydrogène, en donnant un volume gazeux double du volume primitif. Cette décomposition commence vers 400° (Ogier)⁽¹⁰²⁾. Le gaz est détruit par son passage dans un tube étroit chauffé au rouge sur une partie de sa longueur. On observe la formation d'un enduit brun et miroitant, très visible de silicium amorphe. Selon Vigouroux⁽⁹⁾, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, de l'hydrogène silicié pourrait prendre naissance dans l'action de l'hydrogène sur le silicium vers 1200°.

Soumis à l'action de fortes étincelles, l'hydrogène silicié est rapidement détruit en hydrogène et silicium amorphe. La production d'hydrogène silicié, par union directe du silicium et de l'hydrogène à la température de l'arc électrique, n'avait pu être obtenue par Friedel. Nous avons vu que récemment Dufour⁽⁷⁶⁾ a reconnu la formation d'une petite quantité de ce gaz dans ces conditions.

Sous l'influence de l'effluve, l'hydrogène silicié est détruit et il se condense sur les parois du tube un enduit jaune, le volume de gaz augmente jusqu'à une limite sensiblement constante dont le rapport au volume primitif est compris entre : $\frac{1}{1,29}$ et $\frac{1}{1,21}$ (Ogier)⁽¹⁰²⁾. Il se produit dans cette expérience un sous-hydrure que nous décrirons plus loin.

Le chlore décompose très facilement l'hydrure de silicium gazeux en donnant du tétrachlorure de silicium et de l'acide chlorhydrique. Quelques chlorures de métalloïdes, tels que SbCl^3 et SnCl^4 le détruisent également; le trichlorure et le pentachlorure de phosphore sont sans action (Mahn)⁽¹⁰⁰⁾ ainsi que l'oxychlorure de carbone (Wilm et Wischin)^(100 a).

Le brome fournit du bromure de silicium SiBr^4 et du silicibromoforme SiHBr^3 . Selon Ogier, la réaction est irrégulière et tumultueuse, le gaz, parfois détruit par son passage à travers le brome, se mélange dans la vapeur de ce métalloïde et produit des explosions.

L'iode se comporte d'une façon identique (Mahn)⁽¹⁰⁰⁾.

L'hydrogène silicié pur ne se combine pas à l'oxygène de l'air à la température ordinaire, mais, sous l'influence d'une faible élévation de température, il s'enflamme et brûle avec une flamme très éclairante, en produisant de la vapeur d'eau et des flocons blancs de silice. Si la quantité d'oxygène est insuffisante pour produire l'oxydation complète du gaz, il y a mise en liberté du silicium. Si l'on opère, par exemple, la combustion du gaz contenu dans une éprouvette, il se dépose sur les parois du

569-1866. — ⁽¹⁰⁰⁾ GATTERMANN, Ber. Chem. Gesell. 22-186-1889. — ⁽¹⁰⁰⁾ MAHN, Jahresb. 243-1869. — ^(100 a) WILM et WISCHIN, An. Chem. Pharm. Lieb. 147-150-1868. — ⁽¹¹⁰⁾ BUCHNER,

réceptient un enduit de silicium brun amorphe. La flamme de l'hydrogène silicié, écrasée contre un corps froid, produit une tache brune.

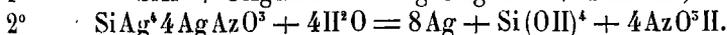
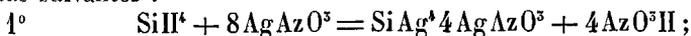
L'inflammation spontanée du gaz à la température ordinaire est due à la présence de traces d'hydrogène silicié liquide ainsi que l'ont démontré Moissan et Smiles⁽¹⁰¹⁾.

L'inflammation du gaz peut se produire aussi sous l'influence d'une diminution de pression (Friedel et Ladenburg)⁽¹⁰³⁾.

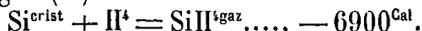
Les acides sulfurique et chlorhydrique ne réagissent point sur ce gaz.

La potasse en solution le décompose et s'empare du silicium.

L'hydrogène silicié réagit sur quelques solutions métalliques. Dans une solution de sulfate de cuivre, il se produit un précipité rouge de cuivre (Wöhler et Martius)⁽¹⁰³⁾. Avec le nitrate d'argent en solution il se forme un précipité de couleur foncée d'argent, mélangé d'un siliciure ou d'un composé plus complexe. Selon Buchner⁽¹¹⁰⁾ on aurait les réactions suivantes :

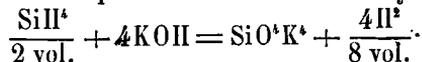


Thermochimie. — La chaleur de formation de l'hydrogène silicié a été déterminée par Ogier⁽¹⁰²⁾ :



Caractères et analyse. — L'hydrogène silicié peut être aisément caractérisé par sa décomposition en hydrogène et silicium sous l'action de la chaleur. Si l'on opère avec un volume gazeux déterminé, renfermé dans une cloche courbe sur la cuve à mercure, on doit obtenir un volume d'hydrogène double de celui de l'hydrogène silicié décomposé.

La solution aqueuse de potasse est également employée pour l'analyse de l'hydrogène silicié. Sous l'action de ce réactif, ce gaz est complètement détruit en donnant quatre fois son volume d'hydrogène :



HYDROGÈNE SILICIÉ LIQUIDE $\text{Si}^2 \text{H}^6 = 62,86$ (Si : 90,36; H : 9,64)

Préparation. — L'hydrogène silicié liquide $\text{Si}^2 \text{H}^6$ découvert, et étudié par Moissan et Smiles⁽¹⁰¹⁾ en 1902; se produit dans la préparation de l'hydrogène silicié gazeux au moyen de l'acide chlorhydrique et du siliciure de magnésium.

Ce dernier composé, préparé ainsi qu'il a été indiqué antérieurement (p. 401) par l'union directe du silicium et du magnésium, est placé dans un flacon de 500 cm³ refroidi extérieurement (fig. 7). On emploie 5 grammes de siliciure, en présence de 200 cm³ d'eau. On verse l'acide chlorhydrique peu à peu par un tube abducteur vertical.

Le gaz dégagé traverse un petit barboteur contenant quelques centi-

Ber. Chem. Gesell. **18**-317-1885. — ⁽¹¹¹⁾ MOISSAN et LEBEAU, An. Ph. Ch. (7)-**26**-145-1902. —

mètres cubes d'eau. Il est ensuite séché par son passage lent dans un long tube rempli d'acide métaphosphorique. Le gaz est ensuite conduit dans un petit tube en U qui sert de condensateur et qui est maintenu à basse température au moyen d'oxygène ou d'air liquide. Le tube en U est terminé à sa partie inférieure par une petite ampoule destinée à retenir les liquides condensés. L'appareil comporte un robinet à trois voies qui permet de recueillir les gaz qui passent dans l'appareil, ou de les laisser se dégager soit sur l'eau, soit sur le mercure.

On conduit l'attaque du siliciure très lentement, elle doit durer 2 heures pour 2 grammes de siliciure. — On peut modifier cette préparation en

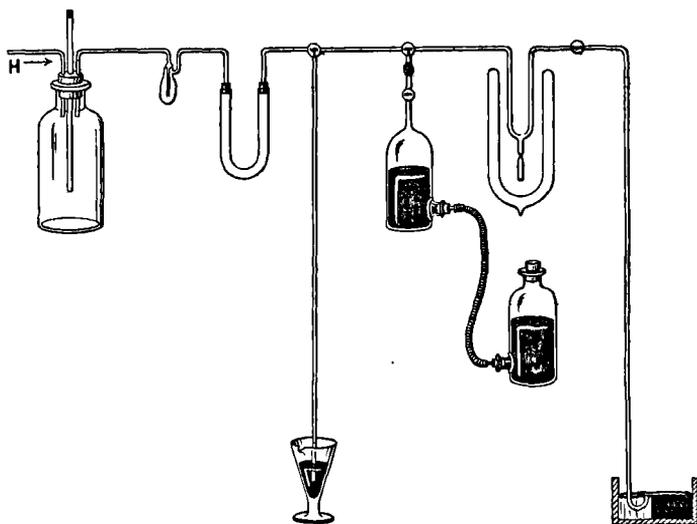


Fig. 7.

faisant tomber la poudre de siliciure de magnésium dans une solution aqueuse concentrée de gaz chlorhydrique placée dans le flacon du dispositif précédent, l'appareil ayant encore été préalablement rempli d'hydrogène.

Le tube en U, étant refroidi de -180° à -200° , on voit se condenser un corps solide blanc, en même temps que se dégage un gaz non spontanément inflammable renfermant surtout de l'hydrogène et une petite quantité d'hydrure de silicium gazeux.

Lorsque la décomposition du siliciure de magnésium est terminée, on isole au moyen d'un robinet l'appareil producteur de gaz et l'on procède au fractionnement des produits condensés. Dès que la température s'élève, ce solide blanc se transforme en un liquide incolore qui entre en ébullition et fournit de l'hydrure SiH^4 très pur, mais lorsque la température ordinaire est atteinte, il reste encore un liquide incolore qui est le nou-

(112) BERZÉLIUS. *An. Ph. Chem. Pogg.* 4-212-1824. — (113) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Ann. Ch.*

veau siliciure d'hydrogène Si^2H^6 . On le recueille en scellant l'ampoule qui termine le tube en U.

Moissan a donné un second mode de préparation de cet hydrure consistant dans la décomposition du siliciure de lithium Si^2H^6 par une solution concentrée d'acide chlorhydrique. On fait tomber lentement le siliciure de lithium dans l'acide et l'on condense les produits gazeux dans l'air liquide. On utilise un appareil identique à celui qui a été décrit pour la préparation précédente (fig. 7).

Propriétés physiques. — Le siliciure d'hydrogène liquide est incolore. Son point d'ébullition est de $+52^\circ$. Il donne par refroidissement dans l'air liquide des cristaux incolores fusibles à -138° .

La densité de ce composé est plus grande que celle de l'eau.

Il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout très bien dans le silicate d'éthyle.

Sa densité de vapeur à 100° est 2,37, la densité théorique étant 2,14.

Propriétés chimiques. — La vapeur de siliciure d'hydrogène liquide ne présente pas trace de décomposition à 100° . A 250° elle se décompose en silicium et hydrogène. L'étincelle électrique donne aussi du silicium amorphe et de l'hydrogène.

L'hydrogène silicié liquide prend feu spontanément en présence de l'air à la température ordinaire. La combustion se fait avec une flamme très éclairante, en fournissant un dépôt de silicium amorphe et de silice. Cette incandescence se produit avec explosion. Le siliciure d'hydrogène liquide communique son inflammabilité aux autres gaz combustibles. Si l'on fait arriver une très petite quantité de ce composé dans une atmosphère d'hydrogène, ce dernier gaz acquiert la propriété d'être spontanément inflammable au contact de l'air.

Cet hydrure de silicium est un réducteur énergique; il réagit instantanément sur les solutions de bichlorure de mercure, de chlorure d'or et d'azotate d'argent.

Une solution aqueuse de perchlorure de fer fournit lentement un précipité de couleur brune insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué. Il réduit les solutions aqueuses de bichromate de potassium et de permanganate de potassium. Il donne, avec une solution d'indigo, un liquide vert.

L'eau de brome l'oxyde, et chaque bulle de vapeur, traversant ce liquide, s'entoure de silice et vient ensuite brûler à la surface. La décomposition, par l'acide azotique concentré, se produit aussi lentement; il se forme, outre le silice, une petite quantité de silicium amorphe. La solution concentrée de gaz chlorhydrique est sans action à froid sur l'hydrure Si^2H^6 . Avec l'acide sulfurique concentré maintenu à 50° , il n'y a pas de réaction immédiate; mais les bulles de vapeur qui ont traversé ce liquide produisent au moment où elles viennent en contact avec l'air un bruit sec

Ph. (5). 49-62-1857. — ⁽¹¹¹⁾ Troost et Hautefeuille. An. Ch. Ph. (5)-7-464-1876. — ⁽¹¹²⁾ H.

[P. LEBEAU]

assez violent. On observe le même phénomène chaque fois que les vapeurs d'hydrure de silicium soit seules, soit mélangées d'hydrogène, sont complètement privées de vapeur d'eau.

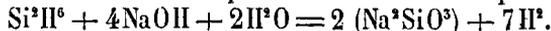
L'hydrure de silicium Si^2H^6 que l'on peut envisager comme un composé saturé de silicium possède la curieuse propriété de réagir énergiquement sur d'autres composés saturés très stables.

Une petite quantité de ce corps, arrivant au contact de tétrachlorure de carbone, donne lieu à une violente explosion. Il se produit du gaz chlorhydrique et un dépôt formé de silicium et de carbone amorphe.

Le fluorure de soufre, SF_6 , découvert par Moissan et Lebeau ⁽¹¹¹⁾, dont la stabilité est telle qu'il peut être maintenu en présence de sodium fondu sans être décomposé, est détruit avec une violente détonation en présence de vapeur d'hydrogène silicié Si^2H^6 . On observe une flamme bleue et un dépôt de silicium.

La solution aqueuse de potasse décompose le siliciure d'hydrogène liquide, en donnant du silicate de potassium et de l'hydrogène.

Analyse. — La facile inflammabilité de ce composé en rend le maniement très difficile. Sa composition a été établie par Moissan et Smiles, en décomposant un poids déterminé d'hydrure enfermé dans une ampoule de verre par une solution de soude. L'ampoule, contenant l'hydrure, était brisée dans une éprouvette remplie de mercure dans laquelle on introduisait le liquide alcalin. La décomposition a lieu selon l'équation :



L'hydrogène était mesuré, et le silicium était dosé à l'état de silice. En outre, la composition a pu être vérifiée par la décomposition sous l'action de la chaleur d'un poids déterminé de siliciure et par l'évaluation du volume d'hydrogène dégagé.

HYDROGÈNE SILICIÉ SOLIDE (Si^2H^5)ⁿ

Berzélius ⁽¹¹²⁾ admettait la présence d'un hydrure de silicium solide dans son silicium amorphe actif ; II. Sainte-Claire Deville ⁽¹¹³⁾ n'a pu vérifier ce fait.

Le sous-hydrure (Si^2H^5)ⁿ a été obtenu par Ogier ⁽¹⁰²⁾, dans l'action de l'effluve sur l'hydrure gazeux, ainsi que nous l'avons signalé plus haut.

C'est un corps amorphe de couleur jaune, dont voici les principales propriétés :

1° La potasse en solution à froid en dégage de l'hydrogène.

2° Chauffé modérément au contact de l'air, il s'enflamme et brûle en projetant de petites étincelles. L'inflammation a lieu également lorsqu'on frotte la substance avec un corps dur, lorsqu'on essaye par exemple de la détacher des tubes où elle est fixée à l'aide d'une lame de couteau.

3° Projeté dans le chlore, il s'enflamme spontanément.

4° Chauffé avec précaution dans une atmosphère d'hydrogène ou d'azote, le sous-hydrure se détruit en donnant de l'hydrogène silicié facile à mettre en évidence soit par sa combustion avec dépôt de silice, soit par son inflammation spontanée à l'air. Si la température est trop élevée, on n'obtient naturellement que de l'hydrogène et du silicium.

5° L'eau exerce peu d'action sur ce composé au moins immédiatement, il est en outre insoluble dans les différents réactifs : alcool, éther, benzine, chloroforme, chlorure de silicium et silicichloroforme » (Ogier)⁽¹⁰²⁾.

Combinaisons du silicium et du fluor. — Le fluor fournit avec le silicium un tétrafluorure SiF_4 . Un sous-fluorure, dont la composition n'a pu être établie d'une façon rigoureuse, a été signalé par Troost et Hautefeuille⁽¹¹⁴⁾. En outre H. Sainte-Claire Deville⁽¹¹⁵⁾ avait envisagé, comme pouvant être un sous-fluorure de silicium, un produit liquide, dont il observa la formation en petite quantité au début de la réaction de l'aluminium sur le tétrafluorure de silicium. Récemment Otto Ruff et Curt Albert^(118 a) ont préparé un composé fluoré et hydrogéné, le silicifluoroforme SiH_2F_2 .

SOUS-FLUORURE DE SILICIUM

Ce composé prend naissance, d'après Troost et Hautefeuille⁽¹¹⁴⁾, lorsqu'on fait passer un courant rapide de fluorure de silicium sur du silicium chauffé à une température voisine de celle du ramollissement de la porcelaine. On l'isole en refroidissant brusquement au moyen du tube chaud et froid le produit de la réaction.

Ce sous-fluorure se forme encore dans la décomposition du fluorure de silicium SiF_4 , sous l'action de l'étincelle d'induction produite entre deux pointes de silicium.

Le sous-fluorure est une poussière blanche très terne et volatile.

Il décompose l'eau en présence de l'ammoniaque ou de la potasse. A 0° l'eau le transforme en un oxyde hydraté qui réduit le permanganate de potassium et l'acide chromique, mais qui est sans action sur le chlorure d'or et l'acide sélénieux. Troost et Hautefeuille le considèrent comme un sesquifluore de silicium.

TÉTRAFLUORURE DE SILICIUM $\text{SiF}_4 = 104,4$ (Si : 27,20 ; F : 72,8)

Historique. — Ce fluorure de silicium est connu depuis longtemps ; on le trouve mentionné dans les œuvres de Scheele⁽¹¹⁶⁾, mais sa véritable nature ne fut découverte qu'après les recherches de Gay-Lussac et Thénard et celles de Berzélius. Moissan⁽¹¹⁷⁾ en a fait la synthèse, par l'union directe du fluor et du silicium.

Préparation. — On le prépare en chauffant un mélange d'une

Ber. Chem. Gesell. 38-53-1905. — ⁽¹¹⁶⁾ SCHEELE. Opuscules 2-67. — ^(116 a) BERZÉLIUS. AN. Ph. Chem. Pogg. 1-172-1824. — ⁽¹¹⁷⁾ MOISSAN. AN. Ch. Ph. (6)-12-472-1887. — ⁽¹¹⁸⁾ STOLBA.

partie de sable fin et sec ou de verre pulvérisé, et d'une partie de fluorure de calcium avec six parties d'acide sulfurique concentré. L'opération doit être faite dans un vase de verre à parois épaisses que l'on chauffe au bain de sable. Stolba ⁽¹¹⁸⁾ opère avec un récipient en fonte. On recueille le gaz sur le mercure.

On peut remplacer le sable par un silicate riche en silice, tel que l'émeraude ou le lépidolithe.

Cette réaction est utilisée industriellement pour préparer ce composé

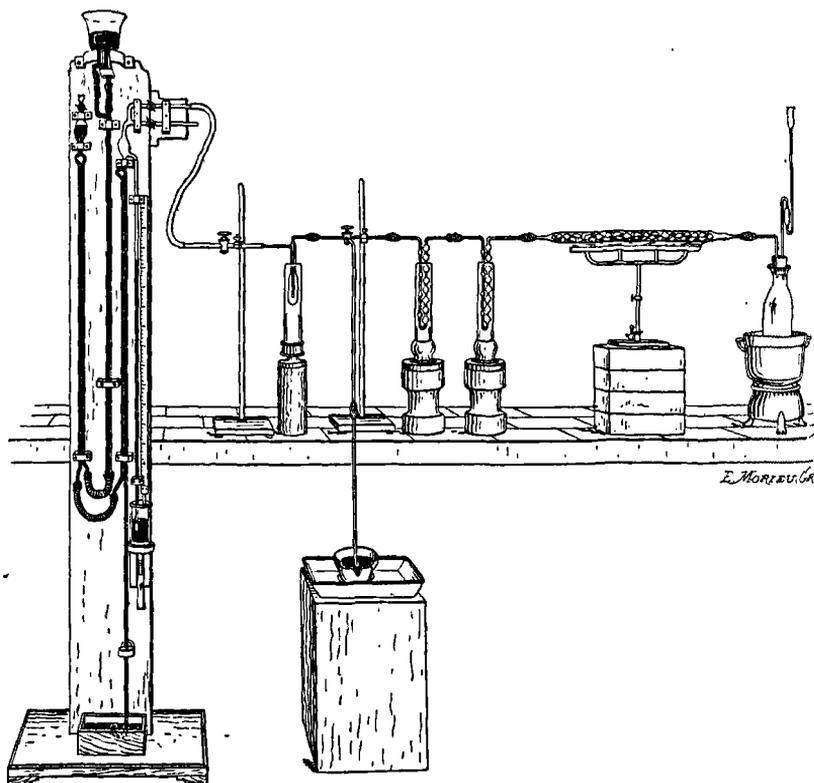


Fig. 8.

en vue de sa transformation sous l'action de l'eau en acide hydrofluosilicique SiF_6H_2 [Broomann ⁽¹¹⁹⁾, Tessié du Motay ⁽¹²⁰⁾]. Gore ⁽¹²¹⁾ prépare le tétrafluorure de silicium en chauffant un mélange de fluorhydrate de potassium, de silice et d'acide sulfurique.

Truchot ⁽¹²²⁾ prépare le tétrafluorure de silicium pur en décomposant le fluosilicate de baryum SiF_6Ba par la chaleur. On chauffe au rouge, dans

Polyt. J. Dingler 197-556-1870. — ⁽¹¹⁹⁾ BROOMANN. Jahresb. 775-1865. — ^(119 a) MOISSAN. C. R. 139-712-1904. — ⁽¹²⁰⁾ TESSIÉ DU MOTAY. Jahresb. 928-1868. — ⁽¹²¹⁾ GORE. J. Chem. Soc. (2)-7-358-1869. — ⁽¹²²⁾ TRUCHOT. C. R. 98-821-1884. — ⁽¹²³⁾ MOISSAN. B. Soc. Ch. (5)-29-8-

un petit ballon de cuivre, 30 à 40 gr. de ce fluosilicate et l'on obtient environ deux litres de gaz. Le fluosilicate de baryum a été choisi en raison de son infusibilité à la température de l'expérience.

Moissan ⁽¹²³⁾ prépare le fluorure de silicium pur en utilisant sa liquéfaction dans l'air liquide. On produit le gaz par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange de fluorure de calcium et de sable à parties égales. Pour se débarrasser des vapeurs d'acide fluorhydrique qui se forment en même temps, on fait passer le gaz dans un tube de verre rempli de petits fragments de même substance ou de coton de verre chauffé, sur une grille, au rouge sombre. En employant un tube de 40 centimètres de longueur, les dernières traces d'acide fluorhydrique sont détruites. Le gaz passe ensuite dans des appareils à boules (fig. 8) maintenus à -60° . A la suite se trouve un petit condensateur entouré d'air liquide dans lequel tout le fluorure de silicium vient se solidifier. On sépare ensuite l'appareil producteur du gaz, et, à l'aide d'une trompe à mercure, on fait le vide dans le condensateur. Un tube à dégagement d'un mètre de hauteur, débouchant dans la cuve à mercure, permet de recueillir les gaz lorsqu'on laisse ensuite la température s'élever. Le gaz ainsi préparé est très pur.

Formation. — Le fluorure de silicium SiF_4 prend naissance dans l'action directe du fluor sur le silicium (Moissan)⁽¹¹⁷⁾. Il se produit en outre dans l'action de l'acide fluorhydrique, ou d'un mélange d'un fluorure métallique et d'acide sulfurique sur la silice ou les silicates.

La calcination d'un mélange de fluorure de calcium, d'argile, de silice et de charbon fournit du fluorure de silicium (Tessié du Motay)⁽¹²⁰⁾.

La décomposition des fluosilicates métalliques sous l'action de la chaleur donne également du fluorure de silicium. Quelques fluorures de métalloïdes fournissent du fluorure de silicium, en présence de matières siliceuses, par exemple, le fluorure de bore réagit au rouge sur la porcelaine en donnant ce composé (Troost et Hautefeuille)⁽¹¹⁴⁾. Moissan ⁽¹²⁵⁾ a observé la formation de fluorure de silicium dans l'action du pentafluorure d'iode sur la silice, sur le chlorure de silicium, sur quelques siliciures métalliques et dans l'action au rouge sombre du trifluorure de phosphore sur le verre.

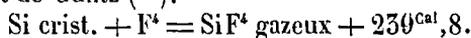
Propriétés physiques. — Le fluorure de silicium est un gaz incolore, fumant à l'air, d'odeur suffocante. Faraday ⁽¹²⁴⁾ a pu le liquéfier à 105° sous une pression de neuf atmosphères. Olszewsky ⁽¹²⁶⁾ l'a solidifié à -102° dans un tubé de verre, en une masse blanche amorphe qui se vaporise lentement, sans passer par l'état liquide à la façon de l'anhydride carbonique. Ce passage immédiat du corps solide à l'état de corps gazeux a été également observé par Moissan ^(119 a). D'après ce savant, le fluorure de silicium est solide à -97° . C'est alors un solide, soit transparent, soit blanc, s'il est traversé par de nombreuses gerçures provenant d'une cristallisation confuse.

1935. — ⁽¹²⁴⁾ FARADAY, An. Chem. Pharm. Lieb. 56-152-1845. — ⁽¹²⁶⁾ OLSZEWSKY, Monatsb.

Sous une pression de 2 atmosphères, le fluorure de silicium fond à -77° et fournit un liquide incolore très mobile. L'ébullition de ce liquide se produit à -65° sous une pression égale à la pression atmosphérique augmenté de 181 mm. de mercure (Moissan)^(119 a).

Le point critique du tétrafluorure de silicium est $-1^{\circ},5$ et sa pression critique est égale à 50 atmosphères (Moissan). Le fluorure de silicium synthétique provenant de l'action du fluor sur le silicium cristallisé possède les mêmes constantes (Moissan). $D = 3,5735$ (Davy)⁽¹²⁶⁾; $3,6$ (Dumas)⁽⁸⁵⁾; $4,17$ (Dalton). — D . théorique = $3,619$.

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation du fluorure de silicium a été déterminée à l'aide des données thermo-chimiques de Hammerl⁽¹²⁹⁾ et de Guntz⁽¹³⁰⁾.



Cette chaleur de formation considérable permet de prévoir pour le fluorure de silicium une très grande stabilité.

Une spirale de platine, chauffée fortement par le courant électrique, n'y provoque pas d'altération sensible (Buff et Hoffmann)⁽¹³¹⁾.

Moissan⁽¹¹⁷⁾ n'a pu le décomposer par le passage de fortes étincelles pendant une heure. L'arc électrique jaillissant entre deux pointes de silicium le détruit avec départ de silicium (Troost et Hautefeuille)⁽¹¹⁴⁾. Il n'est pas décomposé sous l'action de l'effluve (Berthelot)⁽¹³²⁾.

Le fluorure de silicium est sans action sur l'hydrogène à la température du rouge, toutefois le mélange gazeux, chauffé en présence de fer ou de platine, réagit sur ces métaux qu'il transforme en siliciures (Frémy)⁽¹³³⁾. Sous l'action de l'étincelle, l'hydrogène réagit (Séguin)^(133 a).

L'étincelle électrique, passant pendant une heure sur un mélange à volumes égaux de fluorure de silicium et d'oxygène, ne provoque aucune réaction (Moissan)⁽¹¹⁷⁾.

La plupart des métalloïdes sont sans action sur le fluorure de silicium. Quelques métaux le décomposent. Le potassium, maintenu dans une atmosphère de ce gaz, dans une cloche courbe, n'agit que très peu à froid, mais, dès qu'il est chauffé, il s'enflamme et se détruit en donnant du silicium amorphe. Le sodium réagit dans les mêmes conditions (Gay-Lussac et Thénard)^(133 b). Au rouge ce gaz est décomposé par le platine avec mise en liberté de traces de fluor (Moissan).

Le fluorure de silicium est absorbé par l'eau avec dégagement de chaleur; il se forme de la silice et de l'acide hydrofluosilicique. Au rouge, la vapeur d'eau donne de la silice à texture fibreuse (Daubrée)⁽¹³⁴⁾.

À haute température, l'hydrogène sulfuré n'est pas détruit par le fluorure de silicium (Schiff et Bechi)⁽¹³⁵⁾.

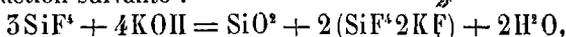
Chem. Wein, 5-127-1884. — ⁽¹²⁶⁾ DAVY. Ph. Trans. 552-1812. — ⁽¹²⁹⁾ HAMMERL. C. R. 90-512-1880. — ⁽¹³⁰⁾ GUNTZ. An. Ch. Ph. (6)-3-59-1884. — ⁽¹³¹⁾ BUFF et HOFFMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 113-149-1860. — ⁽¹³²⁾ BERTHELOT. Ber. Chem. Gesell. 9-1032-1876. — ⁽¹³³⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (3)-47-17-1856. — ^(133 a) SEGUIN. C. R. 54-935-1862. — ^(133 b) GAY-LUSSAC et THÉNARD. Recherches physico-chimiques 1-515 et 520-1811. — ⁽¹³⁴⁾ DAUBRÉE. An. Min.

Le gaz ammoniac s'unit directement et donne un produit blanc, solide, volatil sans décomposition, répondant à la formule $\text{SiF}^4\text{2AzH}^3$. Ce composé, au contact de l'eau, fournit un mélange de fluosilicate, de fluorhydrate d'ammonium et de silice (Davy) ⁽¹³⁶⁾. L'hydrogène phosphoré s'y combine également sous forte pression et donne à — 22° sous 50 atm. des cristaux brillants dont la composition paraît correspondre à deux volumes de gaz hydrogène phosphoré pour trois volumes de fluorure de silicium (Besson) ⁽¹³⁶⁾.

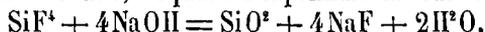
Le fluorure de silicium se combine au bioxyde, au peroxyde d'azote et à l'acide azotique (Kuhlmann) ⁽¹³⁷⁾.

L'acide borique sec absorbe le fluorure de silicium en donnant une poudre blanche qui, au contact de l'eau, se dissout partiellement en donnant de l'acide fluoborique (Berzélius) ^(116 a).

La plupart des oxydes métalliques absorbent le fluorure de silicium avec dégagement de chaleur, parfois même avec incandescence; il se forme généralement un mélange de silice et de fluorure métallique. Les alcalis hydratés peuvent agir différemment; c'est ainsi que la potasse donne la réaction suivante :



tandis que, pour la soude, l'équation exprimant la réaction est :



L'action du fluorure de silicium sur l'alumine a permis à Daubrée ⁽¹³⁸⁾ de reproduire la topaze. Deville ⁽¹³⁹⁾, en étudiant cette même action du fluorure de silicium sur l'alumine, ne put caractériser la topaze mais seulement la staurotide dans les produits de la réaction; mais récemment Reich ⁽¹⁴⁰⁾ a de nouveau repris cette étude et montré, par l'analyse des produits résultants, que la topaze pouvait s'y rencontrer à l'état de mélange, mais en cristaux non déterminables.

L'action du fluorure de silicium, sur les oxydes métalliques, a permis notamment à Daubrée et à H. Sainte-Claire Deville de réaliser de nombreuses synthèses minéralogiques. Ce gaz doit être considéré comme un minéralisateur par excellence.

Le fluorure de silicium réagit sur un grand nombre de composés organiques. Il s'unit à l'acétone (Norton Westenhoff) ^(140 a).

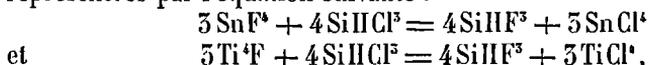
Le fluorure de silicium se combine aussi aux amines : ainsi l'aniline donne le composé $2\text{SiF}^4\text{3C}^6\text{H}^5\text{AzH}^3$; les autres amines donnent des composés semblables ⁽¹⁴¹⁻¹⁴²⁾.

SILICIFLUOROFORME $\text{SiHF}^3 = 86,41$

Préparation. — Le silicifluoroforme a été préparé par Otto Ruff et Curt Albert ^(115 a) en faisant réagir le tétrafluorure d'étain ou le tétra-

(1) 16-129-1840. — ⁽¹³⁸⁾ SCHIEF et BECHI. An. Chem. Pharm. Lieb. suppl. 4-35-1865-1866. — ⁽¹³⁶⁾ BESSON. C. R. 110-80-1890. — ⁽¹³⁷⁾ KUHLMANN. An. Ch. Ph. (5)-2-116-1841. — ⁽¹³⁸⁾ DAUBRÉE. An. Min. (4)-19-604-1851. — ⁽¹³⁹⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. C. R. 52-780-1861. — ⁽¹⁴⁰⁾ REICH.

fluorure de titane sur le silicichloroforme. Les réactions peuvent être représentées par l'équation suivante :

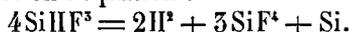


Si l'on opère avec le fluorure d'étain on chauffe 2 grammes de ce composé avec 3 grammes de silicichloroforme dans un tube de verre scellé, à 220°. Le tube est refroidi dans l'air liquide, et ensuite ouvert. On laisse ensuite les gaz condensés se dégager lentement et on le condense de nouveau dans l'air liquide pour le purifier.

Avec le tétrafluorure de titane on chauffe pendant 18 heures, de 100 à 120°, le mélange de ce fluorure avec le silicichloroforme, dans un tube de verre scellé, ou dans un récipient de cuivre clos.

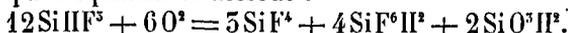
Propriétés. — Le silicifluoroforme est un gaz incolore se condensant par refroidissement en un liquide bouillant à $-80^{\circ} 2$ sous une pression de 758^{mm},5. Il se modifie à -110° .

Ce composé est peu stable, il se décompose déjà à la température ordinaire, en tube scellé selon l'équation :

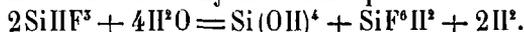


Une élévation de température accélère la décomposition.

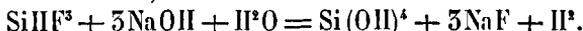
Ce gaz brûle dans l'air avec une flamme bleue très pâle, mais à une température plus haute que le silicichloroforme. La combustion peut être représentée par l'équation ci-dessous :



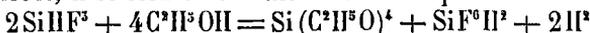
L'eau décompose le silicifluoroforme en donnant de l'hydrogène, de la silice gélatineuse et de l'acide hydrofluosilicique



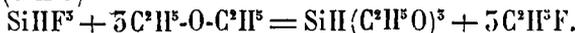
En présence de soude, on obtient la réaction suivante :



Avec l'alcool, il se forme de l'éther orthosilicique :



tandis que l'éther donne lieu à la production de fluorure d'éthyle et de l'éther $\text{SiH(C}^2\text{H}^5\text{O)}^3$:



Le silicifluoroforme se dissout volume à volume dans le toluène (Otto Ruff et Curt Albert) ^(113 a).

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE SiF^6H^2

Historique. — La découverte de l'acide hydrofluosilicique est corrélatrice de celle du fluorure de silicium. Ce composé se produit en effet dans l'action de l'eau sur ce fluorure. Mais sa véritable composition fut établie seulement en 1824 par Berzélius ⁽²⁾, qui détermina la quantité

Monatsch. Chem. 17-140-1896. — ^(140 a) NORTON WESTENHOFF. Am. Chem. J. 10-200-1888. — ⁽¹⁴¹⁾ CORNEY et JACKSON. Am. Chem. J. 10-165-1888. — ⁽¹⁴²⁾ CORNEY et SMITH. Am. Chem. J. 10-

de silice qui reste dissoute quand on fait réagir le fluorure de silicium sur l'eau et parvint à établir sa composition quantitative.

Préparation. — On prépare cet acide en faisant passer un courant de gaz fluorure de silicium dans l'eau, en ayant soin d'adopter un dispositif, tel que le tube amenant le gaz ne soit pas obstrué par la silice gélatineuse qui prend naissance en même temps. On peut, par exemple, faire arriver le tube amenant le fluorure de silicium sous une couche de mercure ou bien terminer le tube par un entonnoir ne plongeant que très peu dans l'eau.

Il se forme un précipité de silice, mais les $\frac{2}{3}$ du silicium restent en solution sous la forme d'acide fluosilicique $\text{SiF}^4\text{2HF}$; la réaction peut s'écrire :



On peut remplacer l'eau par une solution d'acide fluorhydrique. Avec l'acide concentré, on obtient l'hydrate $\text{SiF}^6\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ (Kessler) ⁽¹⁴⁴⁾. Avec l'acide anhydre, il n'y a pas de combinaison (Truchot) ⁽¹⁴⁵⁾.

On réussit encore à préparer l'acide fluosilicique en faisant réagir l'acide fluorhydrique dissous sur un excès de silice. Enfin, pour l'obtenir pur, on décompose le fluosilicate de baryum par l'acide sulfurique.

Dans l'industrie, on emploie généralement la décomposition du fluorure de silicium par l'eau, ce fluorure de silicium étant obtenu par le procédé ordinaire ou par la calcination au rouge blanc d'un mélange de spath fluor et de quartz ou de silicates riches en silice ⁽¹⁴⁸⁻¹⁴⁹⁾. L'acide industriel peut renfermer certaines impuretés, notamment des produits sulfurés, et aussi des matières organiques qui existent parfois dans le spath fluor. On peut éviter ces dernières en calcinant préalablement ce minéral (Stolba) ⁽¹⁴⁶⁾. L'utilisation d'un acide sulfurique arsenical dans cette préparation de l'acide hydrofluosilicique peut aussi entraîner la présence de l'arsenic (Stolba) ⁽¹⁴⁷⁾ dans l'acide commercial.

Propriétés. — On ne connaît pas l'acide hydrofluosilicique anhydre SiF^6H^2 . Sa solution concentrée peut fournir des cristaux ayant pour formule $\text{SiF}^6\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$; ils fondent à 19° en se décomposant partiellement à partir de cette température en fluorure de silicium et acide fluorhydrique (Kessler) ⁽¹⁴⁴⁾. En refroidissant au-dessous de 0°, on peut obtenir un autre hydrate $\text{SiF}^6\text{H}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ (Truchot) ⁽¹⁴⁵⁾.

Stolba a donné un tableau indiquant les densités des solutions de l'acide et les teneurs correspondantes ⁽¹⁵⁰⁾.

294-1888. — ⁽¹⁴³⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 1-172-1824. — ⁽¹⁴⁴⁾ KESSLER. C. R. 90-1285-1880. — ⁽¹⁴⁵⁾ TRUCHOT. C. R. 98-821-1884. — ⁽¹⁴⁶⁾ STOLBA. Jahrsb. 296-1870. — ⁽¹⁴⁷⁾ STOLBA. Chem. Centr. Bl. 419-1875. — ⁽¹⁴⁸⁾ BROOMANN. Jahrsb. 775-1865. — ⁽¹⁴⁹⁾ TESSIÉ DU MOTAY. Jahrsb. 928-1868. — ⁽¹⁵⁰⁾ STOLBA. J. prakt. Chem. 90-193-1865. — ⁽¹⁵¹⁾ OTSWALD. J. prakt. Chem. (2)-32-300-1885. — ^(151 a) BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-27-288 et 357-1824. — ^(151 b) MARIIGNAC. Journ. prakt. Chem. 90-193-1865 et 103-136-1868. — ⁽¹⁵²⁾ HORNBERGER. Chem. Centr. Bl. 1-524-1890. — ⁽¹⁵³⁾ HEINZELMANN. Chem. Centr. Bl. 2-726-1890. — ⁽¹⁵⁴⁾ ZENISEK. Jahrsb. 1152-1878. — ⁽¹⁵⁵⁾ BERKEL. Jahrsb. 2171-1886. — ⁽¹⁵⁶⁾ TRUCHOT.

Densités des solutions d'acide fluosilicique à 17,5 d'après Stolba.

Si F ⁶ H ² pour 100	DENSITÉ	Si F ⁶ H ² pour 100	DENSITÉ	Si F ⁶ H ² pour 100	DENSITÉ
0,5	1,0040	12	1,1011	25,5	1,2087
1	1,0080	12,5	1,1055	24	1,2156
1,5	1,0120	13	1,1100	24,5	1,2186
2	1,0161	13,5	1,1145	25	1,2235
2,5	1,0201	14	1,1190	25,5	1,2285
3	1,0242	14,5	1,1236	26	1,2355
3,5	1,0285	15	1,1281	26,5	1,2385
4	1,0324	15,5	1,1327	27	1,2456
4,5	1,0366	16	1,1373	27,5	1,2486
5	1,0407	16,5	1,1419	28	1,2557
5,5	1,0449	17	1,1466	28,5	1,2588
6	1,0491	17,5	1,1512	29	1,2659
6,5	1,0533	18	1,1559	29,5	1,2691
7	1,0576	18,5	1,1606	30	1,2742
7,5	1,0618	19	1,1653	30,5	1,2804
8	1,0661	19,5	1,1701	31	1,2846
8,5	1,0704	20	1,1748	31,5	1,2898
9	1,0747	20,5	1,1796	32	1,2951
9,5	1,0791	21	1,1844	32,5	1,5005
10	1,0834	21,5	1,1892	33	1,5056
10,5	1,0878	22	1,1941	33,5	1,5109
11	1,0922	22,5	1,1989	34	1,5162
11,5	1,0966	23	1,2038		

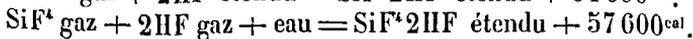
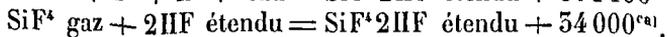
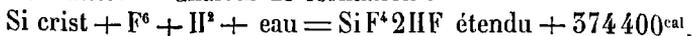
¹ Les solutions d'acide hydrofluosilicique possèdent des conductibilités anormales selon Ostwald⁽¹⁵¹⁾. Cette solution est fortement acide au papier de tournesol et se décompose par la concentration.

L'acide hydrofluosilicique dissout un certain nombre de carbonates et d'oxydes métalliques et fournit des sels bien définis, dont un très grand nombre sont isomorphes avec les fluotitanates, les fluozirconates et les fluostannates. Ces sels ont été surtout étudiés par Berzélius^(151 a), Margnac^(151 b). La plupart de ces sels sont solubles dans l'eau; les fluosilicates du premier groupe des métaux alcalins (K. RbCs.) sont insolubles ainsi que le fluosilicate de baryum. Les fluosilicates se décomposent sous l'action de la chaleur en donnant un fluorure métallique et du fluorure de silicium.

L'acide hydrofluosilicique a un pouvoir antiseptique assez considérable^(152 à 155).

Il ralentit la fermentation à la dose de 0,1 à 0,5 pour 100. On l'emploie pour le traitement des mélasses.

Termochimie. — Chaleur de formation :



C. R. 93-821-1884. — (186 a) BOKICKY. Arch. naturewiss. Landesdurchforschung von Böhem.

Chaleur de dissolution de l'hydrate cristallin : $\text{SiF}^6\text{H}^24\text{H}^2\text{O} + 8000^{\text{cal}}$
(Truchot) ⁽¹⁵⁶⁾.

Caractères analytiques. — La dissolution d'acide hydrofluosilicique est incolore, inodore et présente une réaction franchement acide. Par évaporation, elle se décompose; en opérant dans des vases en verre, l'acide fluorhydrique mis en liberté en provoque l'attaque.

L'acide hydrofluosilicique précipite les sels de potassium et les sels de baryum; avec ces derniers, il se produit un précipité cristallin de fluosilicate de baryum. Les sels ammoniacaux, ajoutés en excès, fournissent un précipité de silice hydratée.

Les fluosilicates métalliques peuvent être facilement obtenus cristallisés et leurs formes sont généralement caractéristiques; aussi ont-ils été pro-



Fig. 9.

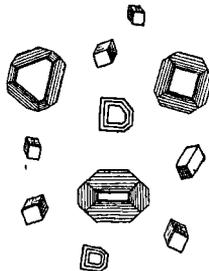


Fig. 10.

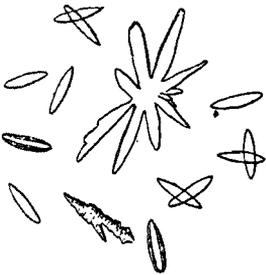


Fig. 11.

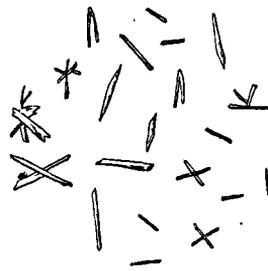


Fig. 12.

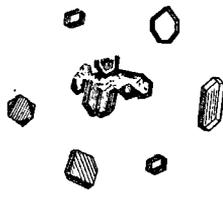


Fig. 13.

posés par Boricky ^(156 a) pour l'analyse microchimique des roches. On fait le plus souvent une attaque par l'acide hydrofluosilicique en opérant sur une lamelle recouverte de baume de Canada. L'attaque de la substance doit être faite à froid sur la lamelle même et on laisse ensuite évaporer l'excès d'acide. On examine après avoir recouvert d'une solution de baume de Canada.

Le fluosilicate de sodium est hexagonal. On observe ou des cristaux bien formés ou des rosettes hexagonales (fig. 9).

Le fluosilicate de potassium est cubique (fig. 10).

Prague. 3-1877. — ⁽¹⁵⁷⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5)-7-465-1876; C. R. 73-

Le fluosilicate de calcium présente souvent des formes allongées, ayant l'aspect de fuseaux étroits isolés ou groupés (fig. 11).

Le fluosilicate de baryum se présente aussi en cristaux fusiformes, mais beaucoup plus petits (fig. 12).

Les fluosilicates de magnésium, de manganèse et de fer sont rhomboédriques (fig. 13).

Combinaisons du silicium et du chlore. — Le chlore, par union directe avec le silicium, fournit un tétrachlorure SiCl_4 . Il existe en outre un sesquichlorure Si^2Cl^6 et un sous-chlorure signalé par Troost et Hautefeuille⁽¹⁵⁷⁾. Récemment Gattermann et Ellery⁽¹⁵⁸⁾ ont également indiqué l'existence d'un sous-chlorure Si^3Cl^8 . Les propriétés de ces derniers composés sont peu connues. Le chlorure, décrit par Troost et Hautefeuille, est un corps liquide à la température ordinaire, inflammable au contact de l'air et qui décompose l'eau en présence de l'ammoniaque en dégageant plus d'hydrogène que le sesquichlorure. Il se forme en petite quantité dans la préparation de l'hexachlorure.

HEXACHLORURE DE SILICIUM $\text{Si}^2\text{Cl}^6 = 269,5$

Préparation. — L'hexachlorure de silicium a été préparé par Troost et Hautefeuille⁽¹⁵⁷⁾ en faisant passer la vapeur de tétrachlorure sur du silicium chauffé à la température de ramollissement de la porcelaine. L'appareil est constitué par un tube de porcelaine, à chaque extrémité duquel on a fixé des récipients en verre, susceptibles d'être chauffés ou refroidis. Chacun de ces récipients est en communication avec un long tube vertical, plongeant dans le mercure et destiné à éviter toute pression intérieure et toute rentrée d'air. On fait passer le tétrachlorure 5 à 6 fois sur le silicium, le tube se tapisse de cristaux de silicium et le produit liquide distillé s'enrichit en hexachlorure. On obtient ce corps, en plus grande quantité, en l'aspirant dans la partie chaude où se produit la dissociation du tétrachlorure au moyen d'un aspirateur refroidi à la façon d'un tube chaud et froid de Deville. On sépare l'hexachlorure par des distillations fractionnées.

Ce composé a été préparé par Friedel⁽¹⁵⁹⁾ en faisant réagir le chlore sur l'hexaiodure en présence du sulfure de carbone, ou encore dans l'action du bichlorure de mercure sur ce même iodure (Friedel et Ladenburg)⁽¹⁶⁰⁾.

Propriétés. — L'hexachlorure de silicium est un liquide incolore, bouillant à 146° - 148° . Point de fusion, — 14° (Troost et Hautefeuille), — 4° (Friedel).

Densité à l'état liquide à 0° , 1,58.

Densité de vapeur trouvée, 9,7. Densité de vapeur calculée, 9,29.

445-1871. — ⁽¹⁵⁸⁾ GATTERMANN et ELLERY. Ber. Chem. Gesell. **32**-1114-1899. — ⁽¹⁵⁹⁾ FRIEDEL. C. R. **73**-497-1871. — ⁽¹⁶⁰⁾ BESSON. C. R. **110**-516-1890. — ⁽¹⁶¹⁾ BERZÉLIUS. Jahresb.

Ce chlorure fume à l'air, et se décompose rapidement au contact de l'eau et donnant une solution presque limpide, de laquelle l'ammoniaque précipite abondamment la silice; à basse température, l'eau donne l'acide silici-oxalique. Troost et Hautefeuille ont étudié l'action de la chaleur sur ce chlorure et constaté qu'il présentait la curieuse propriété de se décomposer entre 350° et 1000° et d'être stable au-dessus et au-dessous de ces deux points. Cette propriété leur a permis d'expliquer quelques phénomènes de volatilisation apparente du silicium. Les autres propriétés chimiques de ce composé sont peu étudiées. Besson ⁽¹⁶⁰⁾ a obtenu sa combinaison avec le gaz ammoniac.

TÉTRACHLORURE DE SILICIUM $\text{SiCl}_4 = 170,2$ (Si : 46,68 ; Cl : 83,31)

Historique. — Le tétrachlorure de silicium a été préparé pour la première fois par Berzélius ⁽¹⁶¹⁾ en faisant réagir le chlore sur le silicium. Peu après, Ørstedt ^(161 a) l'obtint par l'action du chlore sur un mélange de silice et de charbon.

Préparation. — Le meilleur procédé pour obtenir du chlorure de silicium consiste à traiter le silicium graphitoïde par le chlore, on obtient ainsi un tétrachlorure de silicium renfermant seulement un excès de chlore que l'on peut enlever en rectifiant le chlorure de silicium avec un tube à boules et rejetant les premières portions. La presque totalité du produit passe d'ailleurs à température constante, il suffit pour éliminer les traces de chlore restantes d'agiter avec un peu de mercure et de rectifier de nouveau.

On peut encore préparer ce composé d'après la méthode d'Ørstedt, c'est-à-dire en faisant réagir le chlore à la température du rouge vif sur des boulettes formées d'un mélange de silice et de noir de fumée ⁽¹⁶²⁾. Le gaz chlorhydrique peut remplacer le chlore, mais il est nécessaire d'opérer à une température plus élevée (Deville) ⁽¹⁶³⁾. Faure ⁽¹⁶⁴⁾, au lieu de traiter par le chlore un mélange de charbon et de silice, fait réagir le gaz chlorhydrique mélangé de vapeur d'hydrocarbure.

Gattermann ^(165 a-165 b) fait réagir le chlore sur le silicium impur provenant directement de l'action du magnésium sur la silice. Vigouroux ^(81 c) utilise le produit résultant de la réduction de la silice par l'aluminium, après traitement aux acides.

On peut encore traiter par le chlore les siliciures métalliques.

Warren ⁽¹⁶⁶⁾ utilise les ferrosiliciums industriels.

Formation. — Outre les réactions qui sont utilisées le plus fréquemment pour la préparation du tétrachlorure de silicium, il convient

Berzélius 4-91. — ^(161 a) ØRSTEDT. Jahresb. Berzélius 6-119. — ⁽¹⁶²⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (5)-16-142-1846. — ⁽¹⁶³⁾ DEVILLE. An. Ch. Ph. (5)-43-23-1855. — ⁽¹⁶⁴⁾ FAURE. C. R. 107-559-1888. — ⁽¹⁶⁵⁾ GATTERMANN. Ber. Chem. Gesell. 22-188-1889. — ^(165 a) GATTERMANN et WISLIG. Ber. Chem. Gesell. 227-1943-1894. — ^(165 b) GATTERMANN et ELLERY. Ber. Chem. Gesell. 32-1114. — ⁽¹⁶⁶⁾ WARREN. Chem. N. 60-158-1889. — ⁽¹⁶⁷⁾ WEBER. An. Ph. Chem.

de citer quelques autres modes de formation. Le chlorure de silicium se forme toujours dans l'action du chlore sur la silice ou les silicates à haute température^(167 et 168); il se produit aussi des oxychlorures. Quelques chlorures métalloïdiques réagissent sur la silice avec production de tétrachlorure de silicium : tels sont le chlorure de bore, et le pentachlorure de phosphore^(169 à 171). La décomposition du silichloroforme sous l'action de la chaleur donne du tétrachlorure de silicium [Buff et Wöhler⁽¹⁷²⁾, Friedel et Ladenburg⁽¹⁷³⁾].

Les chlorures alcalins, chauffés en présence de silice à haute température, fournissent du chlorure de silicium (Baudrimont)⁽¹⁷⁴⁾.

Propriétés physiques. — Le tétrachlorure de silicium est un liquide incolore fumant à l'air, encore fluide à -37° [Serullas^(174 a), I. Pierre⁽¹⁷⁸⁾].

PE 59°	H = 766 ^{mm}	Isidore Pierre ⁽¹⁷⁸⁾ .
58 ^o	= 756 ^{mm}	Haagen ⁽¹⁷⁶⁾ .
56 ^o ,81	= 760 ^{mm}	Regnault ⁽¹⁷⁷⁾ .
58 ^o à 58 ^o ,3	= 765 ^{mm} ,35	Thorpe ⁽¹⁷⁸⁾ .
57 ^o ,57	= 769 ^{mm}	— .

Les valeurs de ses tensions de vapeur jusqu'à l'ébullition ont été déterminées par Regnault⁽¹⁷⁷⁾.

T	Tension en m/m de mercure.	T	Tension en m/m de mercure.
-10°	26,49	$+50^{\circ}$	294,49
-20°	46,46	40 ^o	429,08
0 ^o	78,02	50 ^o	607,46
10 ^o	125,90	60 ^o	857,25
20 ^o	195,86		

• Point critique voisin de 250° (Mendelejeff)^(177 a).

La compressibilité de la vapeur a été étudiée par Troost et Hautefeuille)^(177 b).

La chaleur spécifique de 10° à 15° est 0,1904 d'après Regnault et 0,1995 d'après Ogier⁽¹⁷⁹⁾ entre 12° et 50° .

La dilatation du tétrachlorure de silicium a été étudiée par Thorpe⁽¹⁷⁸⁾ et par Isidore Pierre⁽¹⁷⁸⁾.

La densité du tétrachlorure de silicium à l'état solide a été déterminée par divers auteurs :

$D_0 = 1,52571$ (Isidore Pierre)⁽¹⁷⁸⁾, 1,522 (Friedel et Crafts), 1,52408

Pogg. **112**-619-1861. — ⁽¹⁶⁸⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. B. Soc. Ch. (2)-**35**-360-1881. — ⁽¹⁶⁹⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5)-**7**-476-1876. — ⁽¹⁷⁰⁾ DAUBRÉE. An. Min. (4)-**19**-684-1851. — ⁽¹⁷¹⁾ WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **107**-375-1859. — ⁽¹⁷²⁾ BUFF et WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **104**-96-1857. — ⁽¹⁷³⁾ FRIEDEL et LADENBURG. An. Chem. Pharm. Lieb. **143**-121-1867. — ⁽¹⁷⁴⁾ BAUDRIMONT. J. Pharm. Ch. (4)-**40**-161-1871. — ^(174 a) SERULLAS. J. Chim. Méd. **8**-3-1852. — ⁽¹⁷⁸⁾ ISIDORE PIERRE. An. Ch. Ph. (3)-**20**-1-1847. — ⁽¹⁷⁶⁾ HAAGEN. An. Ph. Chem. Pogg. **131**-125-1867. — ⁽¹⁷⁷⁾ REGNAULT. Relations des expériences pour déterminer les lois et les données physiques relatives aux calculs des machines à feu, **2**-679. — ^(177 a) MENDELEJEFF. C. R. **51**-97-1860. — ^(177 b) TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5)-**9**-56-1876. — ⁽¹⁷⁸⁾ THORPE. J. Chem. Soc. **37**-327-1880; Proc. Roy. Soc. **24**-285-1876. —

(Thorpe) ⁽¹⁷⁸⁾. $D_4 = 1,49276$ (Mendelejeff) ^(177 a). $D_{50} \text{ à } 10^\circ = 1,5085$, $D_{10^\circ \text{ à } 15^\circ} = 1,4983$, $D_{15^\circ \text{ à } 20^\circ} = 1,4884$ (Regnault) ⁽¹⁷⁷⁾, $D_{20} = 1,4878$ (Haagen) ⁽¹⁷⁶⁾, $D_{57,57} = 1,40294$ (Thorpe) ⁽¹⁷⁸⁾.

La densité de la vapeur est 5,939, la densité théorique étant 5,868 (Dumas) ⁽¹⁸¹⁾.

La chaleur spécifique du tétrachlorure de silicium liquide est 0,1904 de 10° à 15° (Regnault) ⁽¹⁸²⁾. La chaleur spécifique de la vapeur à pression constante est 0,1522 de 90° à 254° (Regnault) ⁽¹⁸²⁾.

Les indices de réfraction ont été déterminés par Haagen ⁽¹⁷⁶⁾

$$N_\alpha = 1,4119; N_\beta = 1,4200; N_\gamma = 1,4244$$

pour les raies rouge (α) verte, (β) et violette (γ) du spectre de l'hydrogène dans un tube de Geisler.

Le pouvoir réfringent moléculaire est 0,2768 et l'équivalent de réfraction 47,06 (Haagen) ⁽¹⁷⁶⁾.

Le chlorure de silicium ne conduit pas l'électricité (Walden) ^(185 b).

Thermochimie.

Chaleur de vaporisation + 6500^{cal} (Ogier) ⁽¹⁷⁹⁾.

Chaleur de formation :

Si crist. + Cl⁴ = SiCl⁴ liquide + 128100^{cal} = SiCl⁴ gaz + 121800^{cal} (Troost et Hautefeuille) ^(177 b).

Propriétés chimiques. — Le chlorure de silicium de même que le fluorure est un composé très stable, on peut le distiller sur le potassium, sur le mercure, sur le sodium, sans le décomposer.

Il est sans action sur la plupart des métalloïdes. L'hydrogène donnerait, d'après Friedel et Ladenburg, une petite quantité de silicichloroforme.

L'oxygène ne réagit point à la température ordinaire sur le chlorure de silicium, mais, si l'on fait passer dans un tube chauffé au rouge un mélange de vapeurs de chlorure de silicium et d'oxygène, on obtient des oxychlorures ⁽¹⁸⁴⁾ et de la silice (Berthelot) ^(185 b). L'étincelle d'induction donne un résultat analogue (Troost et Hautefeuille) ⁽¹⁸⁴⁾.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux, le magnésium, l'aluminium, décomposent la vapeur de chlorure de silicium en donnant du silicium et le chlorure métallique correspondant. Avec les métaux de la famille du fer, la décomposition du chlorure se produit à plus haute température avec formation de chlorure métallique et de silicium qui s'unit au métal non altéré pour donner une solution de un ou plusieurs siliciures dans le métal fondu. Dans ces réactions, il se produit rarement un siliciure défini. Enfin, quelques métaux tels que l'argent peuvent enlever une partie du chlore et donner du sesquichlorure.

Le tétrachlorure de silicium n'est pas décomposé à froid par les acides

⁽¹⁷⁹⁾ OGIER. An. Ch. Ph. (5)-20-51-1880. — ⁽¹⁸⁰⁾ FRIEDEL et CRAFTS. An. Ch. Ph. (4)-9-5-1866. — ⁽¹⁸¹⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-55-183-1859. — ⁽¹⁸²⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-9-522-1845. — ⁽¹⁸³⁾ REGNAULT. Mém. Ac. 26-I-1862. — ^(185 a) FRIEDEL et LADENBURG. B. Soc. Ch. (2)-12-92-1869. — ^(185 b) BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-15-185-1878. — ⁽¹⁸⁴⁾ HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5)-7-430-1876. — ^(184 a) LANGLOIS. An. Ch. Ph. (3)-52-531-1858. — ^(184 b) TROOST et HAUTE-

bromhydrique et iodhydrique, mais, à chaud, ces hydracides réagissent en donnant des chlorobromures et des chloroiodures [Troost et Hautefeuille (^{184 b}), Besson (¹⁸⁶)].

Le chlorure de silicium est décomposé par l'eau. En présence d'une petite quantité d'eau ce chlorure de silicium paraît se dissoudre, le liquide reste presque transparent; si l'on augmente la quantité d'eau, il se précipite peu à peu de la silice. Par décomposition lente à l'air humide, il se produit une variété de silice hydratée comparable à l'hydrophane (Langlois) (^{184 a}).

A haute température, la vapeur d'eau donne de la silice cristallisée (Daubrée) (^{185 a}).

L'hydrogène sulfuré agit au rouge et fournit le composé SiCl_3HS (mercaptan silicique trichloré), liquide limpide décomposable par l'eau.

Le gaz ammoniac le transforme en une masse blanche répondant à la formule $\text{SiCl}_4 \cdot 6\text{AzH}_3$ [Persoz (¹⁸⁵), Besson (¹⁸⁶)]. L'étude de cette réaction reprise par divers auteurs les a conduits à la préparation d'un amidure $\text{Si}(\text{AzH}_2)_3$ et d'un imidure de silicium $\text{Si}(\text{AzH})_2$ (^{187 à 190}). Avec l'hydrogène phosphoré, on obtient la combinaison $\text{SiCl}_4 \cdot 7\text{PhH}_2$ (Besson) (¹⁸⁶).

L'action du silicium sur les composés oxygénés des métalloïdes a été peu étudiée. L'anhydride sulfurique fournit, d'après Gustavson (¹⁹¹), du chlorure de pyrosulfuryle. L'anhydride phosphorique donne au rouge de l'oxychlorure de phosphore et de l'oxychlorure de silicium (Friedel et Ladenburg). L'acide azotique et l'eau régale ne s'y combinent pas (Weber) (^{191 a}).

Le tétrachlorure de silicium réagit sur la zircone, mais est sans action sur l'anhydride titanique (Troost et Hautefeuille) (¹⁹²).

Le tétrabromure de carbone fournit, à $150^\circ\text{-}200^\circ$, 12,46 pour 100 de bromure de silicium (Gustavson) (¹⁹¹).

La plupart des oxydes métalliques décomposent le chlorure de silicium et presque toujours il se forme un chlorure métallique et de la silice ou un silicate. Plusieurs de ces réactions ont été étudiées par Daubrée (¹⁸⁵).

Le sulfocyanure de plomb réagit sur le tétrachlorure de silicium en produisant du chlorure de plomb et du sulfocyanure de silicium (Miquel) (¹⁹⁴).

Le silicium réagit sur un grand nombre de composés organiques. Les alcools méthylique et éthylique donnent naissance aux éthers siliciques correspondants. Avec le zinc éthyle vers 160° on obtient du silicium éthyle. Le tétrachlorure de silicium est fréquemment employé pour la préparation des dérivés organiques de ce métalloïde.

FEUILLE. B. Soc. Ch. (2)-7-198-1867. — (¹⁸⁵) PERSOZ. An. Ch. Ph. (2)-44-315-1850. — (^{185 a}) DAUBRÉE. An. Min. (4)-16-129-1849. — (^{185 b}) WALDEN. Z. anorg. Chem. 25-218-1900. — (¹⁸⁶) BESSON. C. R. 110-240-1890. — (¹⁸⁷) SCHUTZENBERGER. C. R. 89-644-1879. — (¹⁸⁸) GARTERMANN. Ber. Chem. Gesell. 22-194-1889. — (¹⁸⁹) LENGFELD. Am. Chem. J. 21-551-1899. — (¹⁹⁰) HUGOT et VIGOUROUX. C. R. 136-1670-1905. — (¹⁹¹) GUSTAVSON. Ber. Chem. Gesell. 5-352-1872; 6-11-1873; An. Ch. Ph. (5)-2-200-1874. — (^{191 a}) WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 118-478-1863. — (¹⁹²) TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5)-7-478-

La composition du tétrachlorure de silicium a été établie par les analyses d'un assez grand nombre d'expérimentateurs parmi lesquels il convient de citer Pelouze ⁽¹⁹⁵⁾, Dumas ⁽¹⁹⁶⁾ et Schiel ⁽¹⁹⁷⁾.

SILICICHLOROFORME $\text{Si II Cl}^3 = 155,76$

Historique. — Si l'on compare l'hydrogène silicié au méthane, on peut admettre aisément la substitution d'un halogène tel que le chlore à un, deux ou trois atomes d'hydrogène en vue de produire les dérivés analogues aux différents méthanes chlorés. Un seul de ces composés a pu être obtenu jusqu'ici, il possède une formule comparable à celle du chloroforme, mais la plupart de ces propriétés l'en éloignent nettement.

Il a été découvert par Buff et Wöhler ⁽¹⁹⁸⁾ en 1857, qui le considéraient comme une combinaison de chlorure de silicium et d'acide chlorhydrique de formule $(\text{Si}^2\text{Cl}^2\text{II Cl})$ pour $\text{Si} = 21$. Friedel et Ladenburg ⁽¹⁹⁹⁾ (1867) l'identifièrent comme constitution au chloroforme.

Préparation. — La préparation qui a été utilisée par Buff et Wöhler, puis par Friedel et Ladenburg, consiste à faire passer un courant lent de gaz acide chlorhydrique sec sur du silicium cristallisé, placé sur une grille à analyse et chauffé à une température inférieure au rouge. On sépare le silicichloroforme, par des distillations fractionnées répétées, du produit brut. Gattermann ⁽²⁰⁰⁾ emploie le silicium impur provenant de la réduction de la silice par le magnésium.

On peut encore préparer le silicichloroforme, en faisant réagir le gaz acide chlorhydrique sur le siliciure de cuivre; ce procédé a été notamment employé par Combes ⁽²⁰²⁾.

Le siliciure de cuivre, cassé en fragment de la grosseur d'une noisette, est introduit dans l'espace annulaire compris entre deux tubes de fer dont l'un, fermé à l'une de ses extrémités, constitue le vase inférieur et l'autre sert à faire arriver un courant de gaz acide chlorhydrique. L'appareil est placé dans un bain de vapeur de diphénylamine dont la température d'ébullition correspond à un rendement maximum; on obtient ainsi un produit renfermant 80 pour 100 de silicichloroforme que l'on sépare par des distillations fractionnées.

Propriétés. — Le silicichloroforme est un liquide incolore, bouillant à $+42^\circ$ (Wöhler) ⁽¹⁹⁸⁾, à $+35^\circ$, $+37^\circ$ [(Friedel et Ladenburg ⁽¹⁹⁹⁾, Gattermann) ⁽²⁰⁰⁾], $+33^\circ$ (Otto Ruff et Curt Albert) ^(115 a).

Densité $\equiv 1,65$ (Buff et Wöhler) ⁽¹⁹⁸⁾.

Densité de vapeur $\equiv 4,64$ (Friedel et Ladenburg) ⁽¹⁹⁹⁾, théorie 4,69.

1876. — ⁽¹⁹⁵⁾ DAUBRÉE. C. R. 39-135-1854. — ⁽¹⁹⁶⁾ MQUEL. B. Soc. Ch. (2)-25-501-1876.
— ⁽¹⁹⁸⁾ PELOUZE. C. R. 20-1047-1845. — ⁽¹⁹⁹⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-55-183-1859. —
⁽¹⁹⁷⁾ SCHIEL. An. Chem. Pharm. Lieb. 120-94-1861. — ⁽¹⁹⁸⁾ BUFF et WÖHLER. An. Chem.
Pharm. Lieb. 104-94-1857. — ⁽¹⁹⁹⁾ FRIEDEL et LADENBURG. B. Soc. Ch. (2)-7-322-1877; An.

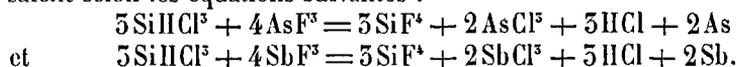
Comme le tétrachlorure de silicium, ce corps fume à l'air et sa vapeur est aussi inflammable que la vapeur d'éther, elle brûle avec une flamme verdâtre en donnant de la silice et de l'acide chlorhydrique; si l'on mélange sa vapeur avec de l'oxygène, on obtient un mélange détonant. Au rouge, le silicichloroforme est décomposé en acide chlorhydrique, tétrachlorure de silicium, et silicium qui se dépose sous forme de miroir.

Le chlore le décompose dès la température ordinaire en donnant du tétrachlorure de silicium. Le brome le transforme à 100° en chlorobromure.

Au contact de l'eau et à 0° le silicichloroforme donne une matière floconneuse blanche répondant à la formule $\text{Si}^2\text{O}^3\text{H}^3$ et qu'on a appelée anhydride siliciformique.

Le silicichloroforme se combine au gaz ammoniac, mais le produit obtenu n'a pas une composition constante. Sous l'influence d'une pression de 40 atm. à + 5°, il donne avec l'hydrogène phosphoré PH^3 une combinaison cristallisée instable (Besson) ⁽¹⁾.

L'action du silicichloroforme sur les tétrafluorures de titane et d'étain a permis à Otto Ruff et Curt Albert ^(118 a) de préparer le silicifluoroforme. Ces auteurs ont constaté, à propos de l'étude des modes de formation de ce composé, que le silicichloroforme était sans action sur le fluorure de plomb et sur le fluorure d'argent, et en outre que les trifluorures d'arsenic et d'antimoine ne donnaient pas de silicifluoroforme, et réagissaient selon les équations suivantes :



Le silicichloroforme réagit sur l'alcool absolu en produisant l'éther siliciformique tribasique $\text{Si}^2(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$.

Combinaisons du brome et du silicium. — On connaît un tétrabromure et un sesquibromure de silicium. Il existe un silicibromoforme analogue au silicichloroforme et on a signalé en outre un autre composé ternaire hydrogène Si^2HBr^5 et des chlorobromures.

HEXABROMURE DE SILICIUM $\text{Si}^2\text{Br}^6 = 556,56$

Préparation. — L'hexabromure de silicium a été découvert par Friedel ⁽²⁰⁵⁾ en 1869.

Friedel et Ladenburg ⁽²⁰⁴⁾ l'obtiennent en faisant réagir le brome en quantité équivalente sur le sesquiodure en solution dans le sulfure de carbone. Il se dépose une masse cristalline d'iode que l'on sépare de la solution. Cette dernière est agitée avec du mercure métallique et filtrée à l'abri de l'humidité. On distille le sulfure de carbone et l'hexabromure

Chem. Pharm. Lieb. **143**-119-1867; C. R. **64**-359-1867; An. Ch. Ph. (4)-**23**-450-1871. — ⁽²⁰⁰⁾ GATTERMANN. Ber. Chem. Gesell. **22**-190-1889. — ⁽²⁰¹⁾ GATTERMANN et WINLIG. Ber. Chem. Gesell. **27**-1945-1894. — ⁽²⁰²⁾ C. COMBES. C. R. **122**-551-1896; B. Soc. Ch. (5)-**7**-242-1892. — ⁽²⁰³⁾ FRIEDEL. B. Soc. Ch. (2)-**16**-244-1871. — ⁽²⁰⁴⁾ FRIEDEL et LADENBURG. An. Ch. Ph. (5)-

reste sous forme d'un résidu blanc, cristallin, lamelleux. Si le composé renferme encore une petite quantité d'iode, on le redissout et on le traite une deuxième fois par le mercure.

Propriétés. — L'hexabromure cristallise en lamelles d'apparence rhombique présentant les phénomènes optiques des cristaux à deux axes. Il distille vers 240° environ. En le traitant par l'eau, il fournit une matière blanche dégagant de l'hydrogène par la potasse, vraisemblablement de l'acide silicioxalique (Friedel et Ladenburg)⁽²⁰⁴⁾.

TÉTRABROMURE DE SILICIUM $\text{SiBr}^4 = 548,24$ (Si : 8,15; Br : 91,85)

Préparation. — Le tétrabromure de silicium a été préparé pour la première fois par Sérullas⁽²⁰⁵⁾ en faisant réagir la vapeur de brome sur un mélange de silice et de charbon.

On l'obtient plus facilement en attaquant le silicium par la vapeur de brome. Gattermann⁽²⁰⁰⁾ utilise, comme dans le cas du chlorure, le silicium impur provenant de l'action du magnésium sur la silice.

Il se produit un mélange de silicibromoforme, dans l'action du gaz bromhydrique sur le silicium. Gustavson⁽¹⁹¹⁾ a observé sa formation dans l'action du tétrabromure de carbone sur le tétrachlorure de silicium. Buff et Wöhler⁽²⁰⁶⁾ l'ont obtenu en faisant réagir le brome sur l'hydrogène silicié ou l'iodure de silicium.

Propriétés physiques. — Le tétrabromure de silicium est un liquide incolore, fumant à l'air.

Point de fusion : — 12° à — 15° (Sérullas)⁽²⁰⁵⁾.

Point d'ébullition : 148° à 150° (Sérullas)⁽²⁰⁵⁾, 153° à 154° (Gattermann)⁽²⁰⁰⁾ 153°,4 sous la pression de 762^{mm},5 (Isidore Pierre)⁽²⁰⁷⁾.

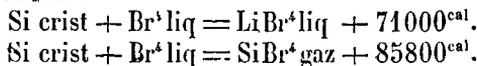
La densité à l'état liquide est 2,8128 (Isidore Pierre)⁽²⁰⁷⁾ 2,82 (Reynolds)⁽²⁰⁸⁾.

La dilatation très régulière, est représentée par la formule suivante :

$$\begin{aligned} 1 + \Delta t &= 1 + 0,000\,952\,572\,440t. \\ &+ 0,000\,000\,756\,742t^2. \\ &+ 0,000\,000\,000\,292\,074t^3 \text{ (Isidore Pierre) }^{(207)}. \end{aligned}$$

Propriétés chimiques. — Le tétrabromure de silicium se forme avec un dégagement de chaleur notable. Son étude thermochimique a été faite par Berthelot⁽²⁰⁹⁾.

Chaleur de formation :



Les propriétés chimiques du tétrabromure de silicium sont comparables à celles du tétrachlorure. L'eau le décompose avec production de silice hydratée et d'acide bromhydrique.

19-404-1880. — (205) SÉRULLAS, J. Chim. Méd. 8-1-1832. — (206) BUFF et WÖHLER, An. Ch. Ph. (5)-52-257-1858. — (207) ISIDORE PIERRE, An. Ch. Ph. (5)-24-286-1848. — (208) REYNOLDS.

L'oxygène décompose la vapeur de bromure de silicium. Chauffé avec de l'oxyde de plomb, il est partiellement transformé en silicate de plomb et bromure de plomb (Friedel et Ladenburg)⁽²¹⁰⁾.

Le tétrabromure de silicium s'unit au gaz ammoniac en donnant un composé incolore amorphe $\text{SiBr}^4\text{7AzII}^5$. Il se combine également à l'hydrogène phosphoré (Besson)⁽²¹¹⁾. Reynolds⁽²¹²⁾ a étudié quelques combinaisons de ce bromure avec l'aniline, la thiocarbamide, l'allyl, la phényl et biphénylcarbamide.

SILICIBROMOFORME $\text{SiII}^5\text{Br}^5 = 269,29$

Préparation. — Signalé par Buff et Wöhler⁽²¹³⁾ (1857), dans le produit résultant de l'action de l'acide bromhydrique sur le silicium, ce corps a été ensuite préparé par Gattermann⁽²¹⁴⁾, qui le décrit comme un liquide incolore bouillant à $115^\circ - 117^\circ$, de densité, 2,7 à la température ordinaire.

Besson⁽²¹⁵⁾, en faisant réagir le gaz acide bromhydrique bien sec sur le silicium cristallisé, à une température inférieure au rouge, a obtenu du bromure de silicium mélangé à 5 pour 100 de silicibromoforme. Il a pu isoler ce dernier par distillation fractionnée.

Propriétés. — Le silicibromoforme est un liquide incolore distillant sans décomposition à $109^\circ - 111^\circ$ dans un gaz inerte. Il reste liquide à 60° . D'après cet auteur, le silicibromoforme est très difficile à manier, il fume abondamment à l'air et peut s'enflammer spontanément. Sa vapeur forme avec l'air des mélanges détonants; l'eau et les alcalis le décomposent avec violence.

Le silicibromoforme se combine facilement avec le gaz ammoniac et la réaction peut donner une incandescence; le produit résultant n'a pas de composition définie. L'hydrogène phosphoré fournit aussi une combinaison, mais seulement sous l'influence d'une augmentation de pression.

— Si^2HBr^5 . — Ce composé, qui peut être envisagé comme un dérivé de substitution de l'hydrure liquide Si^2H^6 , a été obtenu par Mahn⁽²¹⁶⁾ en faisant passer un courant d'hydrogène silicié dans du brome; le corps est un liquide bouillant à 250° , et se solidifiant à -89° .

CHLOROBROMURES DE SILICIUM

— SiBr^5Cl . — Ce composé a été préparé par Reynolds⁽²¹⁷⁾ en faisant réagir un mélange de brome et de chlore sur des boulettes de silice et de charbon à la température du four à vent.

J. Chem. Soc. **51**-202-1887. — ⁽²⁰⁹⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**15**-215-1878. — ⁽²¹⁰⁾ FRIEDEL et LADENBURG. An. Chem. Pharm. Lieb. **147**-562-1868. — ⁽²¹¹⁾ BESSON. C. R. **110**-240-1890. — ⁽²¹²⁾ REYNOLDS. J. Chem. Soc. **51**-202-1887. — ⁽²¹³⁾ BUFF et WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **104**-99-1857. — ⁽²¹⁴⁾ GATTERMANN. Ber. Chem. Gesell. **22**-195-1889. — ⁽²¹⁵⁾ BESSON. C. R. **112**-551-1891. — ⁽²¹⁶⁾ MAHN. Jahrb. **248**-1869. — ⁽²¹⁷⁾ REYNOLDS. J. Chem. Soc. **51**-509

Besson ⁽²¹⁸⁾ a préparé un mélange des trois chlorobromures, en faisant réagir le gaz acide bromhydrique sur le chlorure de silicium. On rectifie en recueillant ce qui passe entre 120° et 150°. Le produit ainsi isolé est refroidi à — 60°. On obtient le chlorobromure SiBr^3Cl à l'état solide que l'on sépare du liquide qui renferme surtout SiBr^2Cl^2 .

Le chlorobromure est un liquide incolore, fumant à l'air.

Point d'ébullition : 140° à 144° (Reynolds) ⁽²¹⁷⁾, 126°-128° (Besson) ⁽²¹⁸⁾,

Point de fusion : — 59°.

Densité à l'état liquide : 2,452 (Reynolds) ⁽²¹⁷⁾.

Densité de vapeur trouvée : 10,43 (Reynolds) ⁽²¹⁷⁾, calculée : 10,47.

— SiBr^2Cl^2 . — Le chlorobromure SiBr^2Cl^2 a été préparé pour la première fois par Friedel et Ladenburg ⁽²¹⁹⁾. Il se forme dans l'action du brome sur le chlorosulfure de silicium ou bien encore dans l'action de l'acide bromhydrique sur le silicichloroforme. Besson ⁽²¹⁸⁾ obtient ce composé en faisant réagir l'acide bromhydrique sur le chlorure de silicium.

Ce corps constitue un liquide fumant à l'air, incolore, bouillant à 100° (Friedel et Ladenburg) ⁽²¹⁹⁾, de 105° à 105° (Besson) ⁽²¹⁸⁾. Il est encore liquide à — 60°.

Le gaz ammoniac est absorbé par ce composé avec lequel il fournit le corps répondant à la formule $\text{SiBr}^2\text{Cl}^2\text{5AzH}^3$ (Besson) ⁽²¹⁸⁾.

— SiBrCl^3 . — Dans les réactions précédentes qui ont servi à préparer le composé, SiBr^3Cl et SiBr^2Cl^2 , il se forme toujours une certaine quantité de ce troisième chlorobromure; il a été isolé par Friedel et Ladenburg ⁽²¹⁹⁾ et préparé de nouveau par Besson ⁽²²⁰⁾. C'est encore un liquide incolore bouillant à 80° et décomposable par l'eau. Sa combinaison ammoniacale a pour formule $2\text{SiBrCl}^3\text{11AzH}^3$ (Besson) ⁽²²⁰⁾.

Combinaisons' du silicium et de l'iode. — L'iode et le silicium donnent une série de composés aussi complète que celle des composés chlorés. Elle comprend le sous-iodure Si^2I^4 , le sesquiodure Si^2I^6 et le tétraiodure SiI^4 . Il existe un siliciiodoforme SiI^3 et en outre des chloro et bromoïdures.

SOUS-IODURE DE SILICIUM Si^2I^4

Lorsque le sesquiodure de silicium est soumis à l'action de la chaleur, il se sublime partiellement, mais en se transformant en tétraiodure et en laissant un résidu rouge orange dont la composition paraît correspondre à Si^2I^4 , d'après Friedel et Ladenburg ⁽²²¹⁾. Ce composé est insoluble dans le sulfure de carbone, dans la benzine, et dans le chlorure de silicium. L'eau le décompose en donnant une matière blanche qui, au contact de la potasse, dégage de l'hydrogène.

1887. — ⁽²¹⁸⁾ BESSON. C. R. 112-788 et 551-1891. — ⁽²¹⁹⁾ FRIEDEL et LADENBURG. An. Chem. Pharm. Lieb. 145-187-1868; C. R. 68-922-1869. — ⁽²²⁰⁾ BESSON. C. R. 112-788-1891. — ⁽²²¹⁾ FRIEDEL et LADENBURG. C. R. 68-922-1869; B. Soc. Ch. (2)-12-92-1869. — ⁽²²²⁾ BUFF

HEXAIODURE DE SILICIUM $\text{Si}^2\text{I}^6 = 817,9$

Préparation. — Ce composé a été préparé par Friedel et Ladenburg⁽²²¹⁾ en chauffant pendant quelques heures à une température de 300° de l'iodure de silicium avec de l'argent très divisé et parfaitement sec. (L'argent employé par ces savants était obtenu en réduisant une solution d'azotate d'argent par le zinc.) Le tétraiodure se transforme en une masse blanche, qui est lavée d'abord, par une petite quantité de sulfure de carbone à froid. Puis en traitant par ce même liquide à chaud, on obtient une solution qui laisse déposer l'hexaiodure cristallisé.

Propriétés. — L'hexaiodure de silicium forme de beaux cristaux incolores en prismes hexagonaux ou en rhomboèdres basés, agissant sur la lumière polarisée à la façon des substances biréfringentes.

Il est moins soluble dans le sulfure de carbone que le tétraiodure. A la température de 27° , une partie de sulfure de carbone dissout 0,26 de cet hexaiodure.

L'eau glacée le détruit sans dégagement d'hydrogène en donnant l'hydrate silicioxalique $\text{Si}^2\text{O}^3\text{H}^2$.

L'eau en présence de potasse décompose cet iodure selon l'équation :



Sous l'action de la chaleur, il se détruit en produisant du tétraiodure et du sous-iodure.

Chauffé en présence de zinc éthyle, l'hexaiodure de silicium a donné un mélange de silicium tétréthyle et de silicium hécéthyle (Friedel et Ladenburg)⁽²²¹⁾.

TÉTRAIODURE DE SILICIUM $\text{SiI}^4 = 555,8$ (Si : 5,5 ; I : 94,7)

Historique. — En faisant réagir l'acide iodhydrique sec sur le silicium au-dessus du rouge, Buff et Wöhler⁽²²²⁾ ont obtenu un composé iodé du silicium renfermant de l'hydrogène auquel ils ont attribué la formule $\text{Si}^2\text{I}^5\text{H}^2$ (Si = 21), que Friedel⁽²²³⁾ a reconnu être constitué par un mélange de tétraiodure de silicium et de siliciiodoforme. Ce savant a en outre préparé le tétraiodure de silicium à l'état de pureté en faisant réagir la vapeur d'iode entraînée par un courant d'acide carbonique sur le silicium à la température rouge.

Préparation. — La vapeur d'iode, entraînée par le gaz carbonique sec, est amenée dans un tube incomplètement rempli de silicium cristallisé chauffé au rouge. On évite un courant trop rapide d'iode, et, avec un tube très long, les cristaux qui se subliment dans la partie froide du tube sont blancs et le liquide qui provient de leur fusion est jaunâtre.

On dissout le produit dans le sulfure de carbone et on l'agite avec le

et WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 104-99-1857. — (223) FRIEDEL. C. R. 67-98-1868.

mercure. On filtre et on distille ensuite le sulfure de carbone, puis l'iode de silicium dans un courant de gaz carbonique.

Gattermann⁽²⁰⁰⁾ le prépare en remplaçant le silicium par le produit résultant de la réduction directe de la silice par le magnésium.

Propriétés. — Le tétraiodure de silicium bien purifié est un corps incolore, cristallisant en octaèdres réguliers, transparents, isomorphes avec le tétraiodure de carbone CI^4 .

Point de fusion : $120^{\circ},5$. Point d'ébullition : 290° .

Densité de vapeur trouvée : 19, 12 à 360° .

Densité de vapeur calculée : 18, 56 (Friedel).

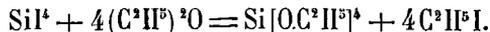
Le tétraiodure de carbone est soluble dans le sulfure de carbone.

L'eau le décompose avec formation de silice sans dégagement d'hydrogène et sans dépôt d'iode. Sa vapeur est attaquée par l'oxygène. On doit le distiller dans un courant de gaz inerte. L'anhydride carbonique convient parfaitement.

L'alcool absolu réagit sur cet iodure avec énergie suivant l'équation :



Avec l'éther, la réaction est un peu différente, il se produit de l'éther silicique :



Chaleur de formation. — La chaleur de formation a été déterminée par Berthelot :



SILICIODOFORME $SiHI^3 = 409,96$

Préparation. — Le siliciiodoforme, isolé par Friedel⁽²²³⁾ en même temps que le tétraiodure de silicium, dans le produit de l'action de l'acide iodhydrique sur le silicium, se produit en plus grande quantité si l'on opère en présence d'hydrogène. Il se condense dans le tube dans lequel on fait l'attaque, sous forme de gouttelettes qui imprègnent les cristaux de tétraiodure. On le sépare en soumettant le mélange des deux corps à la distillation (Friedel)⁽²²³⁾. Il se produit aussi en même temps que du tétraiodure dans l'action de l'hydrogène silicié sur l'iode (Mahn)⁽²²⁴⁾.

Propriétés. — Le siliciiodoforme est un liquide incolore très réfringent, bouillant vers 220° . Sa densité est 3,362 à 0° et 3,314 à 20° . L'eau décompose ce corps en donnant une matière blanche qui serait vraisemblablement l'anhydride siliciformique (Friedel)⁽²²⁵⁾.

CHLOROIODURES DE SILICIUM

L'acide iodhydrique sec réagit au rouge sur la vapeur de chlorure de silicium et donne un mélange assez complexe duquel Besson⁽²²⁵⁾ a pu isoler les dérivés suivants :

⁽²²⁴⁾ MAHN. Jahresb. 248-1869. — ⁽²²⁵⁾ BESSON. C. R. 112-611 et 1314-1891. — ⁽²²⁶⁾ BESSON.

Si Cl³I. Liquide incolore PE : 115°-114°, liquide à 60°.

Si Cl²I². — : 172° — 60°.

Si ClI³. — : 234°-237° fond à + 2°.

Ces liquides fument abondamment à l'air, et se colorent rapidement en rouge par suite de la mise en liberté de l'iode. Ils sont décomposables par l'eau.

Ces chloroiodures prennent encore naissance dans l'action du chlorure d'iode sur le silicium cristallisé au rouge.

BROMIODURES DE SILICIUM

Les composés SiBr³, SiBr²I² et SiBr³I ont été obtenus par Besson⁽²²³⁾ dans l'action du bromure d'iode dilué dans l'hydrogène: sur le silicium cristallisé, à une température voisine du rouge. Ils se séparent difficilement.

Le composé SiBr³I se produit encore en faisant réagir de l'acide iodhydrique sec sur le bromure de silicium.

Le silicibromoforme chauffé vers 200°-250° en tube scellé avec de l'iode donne le bromoiodure SiBr³I.

Le bromoiodure SiBr³I est un liquide incolore bouillant à 192° et fondant à + 14°.

Le composé SiBr²I² bout vers 250° et fond à + 38°. Enfin le troisième dérivé SiBr³ est également un solide blanc fusible à 53° et distillant à 255°.

Ces corps se combinent au gaz ammoniac (Besson)⁽²²⁴⁾.

· Combinaisons du silicium et de l'oxygène. — L'anhydride silicique SiO² est le seul composé binaire oxygéné du silicium, que nous connaissions avec certitude. Il semble cependant que des combinaisons moins riches en oxygène puissent être préparées. En dehors des nombreux hydrates siliciques, il existe en effet quelques composés ternaires renfermant du silicium, de l'oxygène et de l'hydrogène qu'il serait possible de considérer comme des hydrates d'un oxyde anhydre tel que SiO ou Si²O³.

ANHYDRIDE SILICIQUE Si O² = 60,4 (Si : 47,02; O : 52,97)

La silice ou anhydride silicique se rencontre dans la nature soit à l'état cristallisé, soit à l'état amorphe. Elle constitue un grand nombre d'espèces minérales, dont quelques-unes sont très importantes au point de vue géologique. Elle existe dans toutes les couches du globe et est aussi l'un des constituants les plus fréquents des météorites. Nous étudierons

C. R. 112-1447-1891. —^(223 a) WATTEMARE. C. R. 47-166-1858. —^(223 b) KUNZ. Jahresb. Min.

successivement les variétés cristallisées, telles que le *quartz*, la *tridymite*, l'*asmanite*, la *christobalite*, puis les silices à cristallisation moins distincte telles que la *calcédoine*, la *quartzine* et la *pseudo-calcédoine* et enfin les *silices amorphes* naturelles et artificielles.

QUARTZ

État naturel. — Le quartz ou cristal de roche existe dans la nature sous des aspects variés. Lorsqu'il est pur, il est incolore et parfaitement transparent. On le rencontre en très beaux cristaux isolés et parfois très volumineux, dans les poches des filons ou dans l'intérieur de certaines grottes. Les plus célèbres gisements sont ceux du Saint-Gothard, des Alpes du Dauphiné, du Tyrol, de Ceylan et de Madagascar. Il est plus répandu comme minéral de remplissage sous forme d'une matière d'un blanc laiteux à cristallisation confuse, c'est alors le quartz commun. Il forme en outre l'un des constituants les plus importants de nombreuses roches, parmi lesquelles nous citerons les granits.

Historique. — Le cristal de roche est un minéral connu des anciens. Pline, Agricola, Diodore, le mentionnent dans leurs écrits. Cependant sa nature chimique fut longtemps ignorée, ainsi que nous l'avons montré à propos de l'histoire du silicium.

Reproduction. — Le quartz a été reproduit par divers expérimentateurs, tantôt par voie humide, tantôt par voie sèche.

A) REPRODUCTION PAR VOIE HUMIDE. — Dans les méthodes par voie humide, on a généralement fait réagir la vapeur d'eau sous pression sur un hydrate silicique ou sur un silicate tel que le verre. Schafhäült⁽²²⁷⁾ a reproduit le quartz en chauffant la silice gélatineuse avec de l'eau sous pression pendant huit jours.

De Sénarmont⁽²²⁸⁾ a obtenu du quartz en prismes hexagonaux terminés par des pyramides hexagonales, avec les stries et aussi quelquefois le développement inégal des faces pyramidales si fréquents sur les cristaux naturels. Il faisait réagir de l'eau chargée d'anhydride carbonique, sur de la silice gélatineuse, en tubes scellés, et à la température de 350° maintenue pendant plusieurs jours, ou encore en chauffant dans les mêmes conditions une solution chlorhydrique de silice gélatineuse.

Le quartz, en cristaux bipyramidés, a été également obtenu par Kroutchoff⁽²²⁹⁾ en chauffant en vase clos à 250°, une solution aqueuse de silice dialysée. Les cristaux, ainsi préparés, étaient d'une limpidité parfaite et présentaient tous les caractères des quartz filoniens.

Des expériences du même ordre, mais faites en présence de silicates alcalins ou du verre, ont également permis à : Daubrée⁽²³⁰⁾, Deville^(230 a),

497-1891; Z. Kryst. 19-478-1891. — (227) SCHAFFHÄULT. Münchener gelehrte Anzeigen 557-1845. — (228) DE SÉNARMONT. C. R. 32-411-1851; An. Ch. Ph. (5)-32-142-1851. — (229) KROUTSCHOFF. American Chemist 3-281-1875; C. R. 104-602-1887. — (230) DAUBRÉE.

Friedel et Sarasin⁽²⁵¹⁾ et Maschke⁽²⁵²⁾ d'obtenir des cristaux de quartz. Hautefeuille⁽²⁵³⁾ a chauffé la silice gélatineuse à 200° en présence d'acide hydrofluosilicique. Les composés fluorés ont été aussi utilisés par Bruhns⁽²⁵⁴⁾ qui chauffe à 500° un mélange de fluorure d'ammonium et de poudre de verre avec de l'eau dans un tube de platine. Dans le même groupe se placent les expériences plus récentes de Kroutsohoff^(254 a).

B) REPRODUCTION PAR VOIE SÈCHE. — Les méthodes par voie sèche pour la reproduction du quartz comprennent l'action de la vapeur d'eau sur les composés du silicium à haute température et aussi la transformation de la silice amorphe en silice cristallisée par fusion avec un minéralisateur.

Daubrée⁽²⁵⁵⁾ réussit à reproduire le quartz, en faisant réagir la vapeur d'eau sur le chlorure ou le fluorure de silicium au rouge. Il faut rapprocher de ce mode de formation, l'action des vapeurs de chlorure ou de fluorure de silicium sur la chaux (Daubrée)⁽²⁵⁶⁾.

Les substances qui, par fusion avec la silice amorphe, ont permis de reproduire le quartz sont : les phosphates alcalins [Friedel⁽²⁵⁷⁾, Knop^(258 a), Hautefeuille⁽²⁵⁸⁾], les phosphates additionnés de fluorures alcalins (Hautefeuille)⁽²⁵⁸⁾, le chlorure de lithium additionné de lithine (Hautefeuille et Margottet)⁽²⁵⁹⁾, le tungstate de sodium (Hautefeuille)⁽²⁶⁰⁾ ou le molybdate de sodium (Parmentier)⁽²⁶¹⁾.

Avec la plupart de ces minéralisateurs, on peut reproduire, suivant les conditions de l'expérience, du quartz ou de la tridymite ou un mélange des deux. On obtient notamment le mélange de quartz et de tridymite en utilisant le tungstate de sodium. Hautefeuille⁽²⁶⁰⁾ opère de la façon suivante : la silice amorphe est traitée par le tungstate de sodium fondu, dont on fait osciller un très grand nombre de fois la température entre 800° et 950°. Pendant les périodes d'échauffement, la silice se combine à la soude, tandis que, durant les périodes de refroidissement, la silice est précipitée par l'acide tungstique. Au début de chacune des périodes de refroidissement la silice prend la forme de la tridymite ; puis, dès que la température du bain est inférieure à 850°, la silice affecte la forme du quartz. Les cristaux de quartz deviennent plus nombreux et plus gros lorsqu'on prolonge l'action du sel fondu. Après une chauffe de deux mois, on obtient un mélange de cristaux de quartz et de cristaux de tridymite, en quantités à peu près égales. On peut séparer les cristaux de quartz des cristaux de tridymite grâce à la différence existant entre leurs densités.

An. Min. (5)-12-297-1857; C. R. 45-792-1857. — ^(250 a) DEVILLE. C. R. 54-524-1862. — ⁽²⁵¹⁾ FRIEDEL et SARASIN. C. R. 92-1374-1879; B. Soc. Ch. 2-51-481-1881. — ⁽²⁵²⁾ MASCHKE. An. Ph. Chem. Pogg. 145-549-1872; 146-99-1872. — ⁽²⁵³⁾ HAUTEFEUILLE. Reproduction des minéraux. Encyclopédie Frémy 9-81-1884. — ⁽²⁵⁴⁾ BRUHNS. Jahresh. Min. 2-62-1889; Chem. Centr. Bl. 2-887-1889. — ^(254 a) KROUTSCHOFF. B. Ac. St-Petersbourg (5)-2-27. — ⁽²⁵⁵⁾ DAUBRÉE. C. R. 29-227-1849. — ⁽²⁵⁶⁾ DAUBRÉE. C. R. 39-135-1854. — ⁽²⁵⁷⁾ FRIEDEL. B. Soc. Ch. (2) 20-552-1875. — ⁽²⁵⁸⁾ HAUTEFEUILLE. C. R. 93-682-1881. — ^(258 a) KNOP. An. Chem. Pharm. Lieb. 157-565-1871. — ⁽²⁵⁹⁾ HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. B. Soc. Min. 4-244-1881; C. R. 93-686-1881. — ⁽²⁶⁰⁾ HAUTEFEUILLE. C. R. 86-1194-1878. — ⁽²⁶¹⁾ PARMENTIER. An. Scient. Écol. Norm., 1882.

Dans ces minéralisations par voie sèche, la forme des cristaux peut varier avec le minéralisateur employé.

REPRODUCTIONS ACCIDENTELLES. — La présence de cristaux de quartz dans les produits accidentels des hauts fourneaux ne paraît pas avoir été nettement caractérisée (^{241 a-241 b}). Daubrée (^{241 c}) a signalé la formation de quartz dans des pores de briques romaines à Plombières. Beaugey (^{241 d}) a observé la production du quartz, à basse température, dans les eaux thermales de la source Manhourat à Caunterets. Il faut encore comprendre, dans ces reproductions accidentelles, le quartz ayant pris naissance au sein des laves volcaniques (^{241 e} à ^{241 g}).

Propriétés physiques. — Le quartz cristallise dans le système rhomboédrique. Il se rencontre très rarement à l'état de rhomboédre isolé. Le plus fréquemment, il offre la forme du birhomboédre (fig. 14),

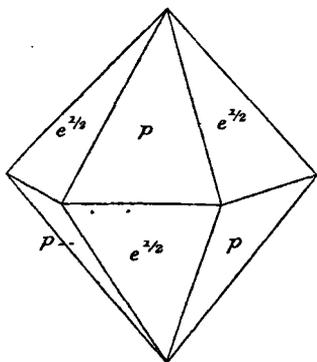


Fig. 14.

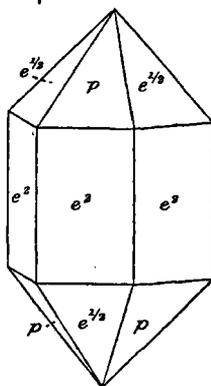


Fig. 15.

soit seul, soit combiné avec le prisme e^2 (fig. 15). Dans ce dernier cas, les faces du prisme portent souvent des stries parallèles. Les caractères cristallographiques du quartz ont fait l'objet d'un très grand nombre de déterminations, que nous ne pouvons indiquer que d'une manière incomplète (²⁴² à ²⁵⁰). Le développement des différentes faces peut être très

— (^{241 a}) KOCH. Beiträge zur Kenntniss. d. Kryst. Hüll-Product. **34**. — (^{241 b}) FUCHS, D. Küns. Darg. Min. **94**. — (^{241 c}) DAUBRÉE. Études synthétique de géologie expérimentale. Paris. **1**-180-1879. — (^{241 d}) BEAUGEY. C. R. **110**-300-1890. — (^{241 e}) SAMUEL HAUGHTON. Trans. Roy. Irish. Ac. **26**-49-1876. — (^{241 f}) LEHMANN. Z. Kryst. **2**-320-1878. — (^{241 g}) IDDINGS. Am. J. Sc. Sill. (5) **36**-208-1888. — (^{242 h}) G. ROSE. Abh. Akad. Berlin 217-1844. — (²⁴³) DES CLOIZEAUX. Mém. Ac. Sc. **15**-404-1858; An. Ch. Ph. (5) **45**-129-1855. — (²⁴⁴) SELLA. Ac. Sc. Turin 17-1858. — (²⁴⁵) WEISS. Abh. Gescl. Hall. **51**-51-1860. — (²⁴⁶) WEBSKY. An. Ph. Chem. Pogg. **99**-296-1856; Z. Geol. Gesell. **17**-548-1865; Jarb. Min., 1871-1874. — (²⁴⁷) HESSEBERG. Min. Not. **1**-11 et **2**-5. — (²⁴⁸) RATH. Z. Geol. Gesell. **22**-619-1870; Z. Kryst. **5**-1 et 490-1881; **10**-156 et 475-1885. — (²⁴⁹) GROTH. Z. Kryst. **1**-297-1877; **5**-1-1880. — (²⁵⁰) DANA. A system of Mineralogy 185-1892. — (²⁵¹) JENZSCH. An. Ph. Chem. Pogg. **130**-597-1867; **134**-540-1868. — (²⁵²) MALLARD. B. Soc. Min. **13**-61-1890. — (²⁵³) JUDD. Min. Mag. **8**-1-1888. — (^{255 a}) IDING et PENFIELD. Am. J. Sc. Sill. **42**-59-1891. — (^{255 b}) WALLERANT. Traité de minéralogie, Paris 578-1891. — (²⁵⁸) A. DE

variable et les cristaux peuvent par suite présenter de multiples aspects. Les cristaux de quartz possèdent parfois des facettes hémihédriques différemment orientées qui donnent naissance aux cristaux droits ou gauches. On peut les distinguer en plaçant le cristal de manière à disposer une face p en avant, le cristal sera droit ou gauche suivant que la face σ ou ρ se trouvera à droite ou à gauche de l'observateur (fig. 16). La face ρ appartient à l'hémi-isocloëdre et la face σ à l'hémi-scalénoëdre. Lorsque

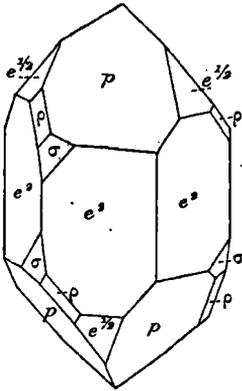


Fig. 16.

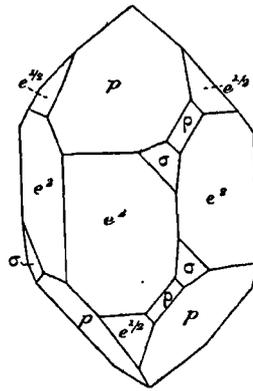


Fig. 17.

ces deux faces coexistent, la face ρ se trouve en haut et à droite de la face δ dans les cristaux dextrogyres, alors que dans les cristaux lévogyres, elle se trouve en haut et à gauche de la face σ (fig. 17).

Le quartz, dont on a recueilli de nombreux échantillons d'une limpidité et d'une transparence parfaites, peut en outre présenter les colorations les plus variées. Les principales variétés sont : le quartz jaune, ou *fausse topaze*; le quartz *améthyste*, coloré en violet; le quartz enfumé, ou *monon* coloré en noir (sa coloration paraît due à des matières organiques, elle disparaît quand on le chauffe vers 200° à 300°); le quartz *chloriteux*, dont la coloration verte est due à des lamelles de chlorite; le quartz ferrugineux, d'un jaune de miel ou rouge sang, on le désigne encore sous le nom de quartz *hématoïde* ou d'*hyacinthe* de Compostelle.

La variété la plus commune de quartz est blanchâtre; elle présente une teinte laiteuse et possède une cristallisation confuse.

Les cristaux de quartz renferment parfois des inclusions, ou sont pénétrés de substances étrangères (^{259 a} à ^{259 g}). L'*œil de chat* est du quartz ren-

LAPPARENT. Cours de minéralogie, Paris 594-1899. — (²⁵⁶) NAUMANN. Jahresb. 919-1855. — (²⁵⁷) SCHARFF. Jahresb. 1245-1874. — (²⁵⁸) STORY MARKELINE. Z. Geol. Gesell. 26-927-1874. — (²⁵⁹) MÜGGE. Jahrb. Min. 1-1-1892. — (^{259 a}) HARTLEY. J. Chem. Soc. 29-157-1876. — (^{259 b}) HAWES. Am. J. Sc. 21-203-1881. — (^{259 c}) WRIGHT. Am. J. Sc. (3)-21-209-1881. — (^{259 d}) BEAUGEY. B. Soc. Min. 12-393-1889; C. R. 110-500-1890. — (^{259 e}) FOULLON. Chem. Centr. Bl. 905-1888. — (^{259 f}) ROSENBUSCH. Jahresb. 1140-1871. — (^{259 g}) TSCHERMAK. Jahresb. 1245-1874. — (^{259 h}) HIRSCHWALD. Jahresb. 1187-1879. — (^{259 i}) KUNZ. Chem. Centr. Bl. 413-

fermant des fibres d'amiante; l'*aventurine*, brune ou rouge, est aussi du quartz contenant des points brillants, généralement formés de mica. On trouve aussi dans certains cristaux de quartz de fines aiguilles de rutile (cheveux de Vénus) ou de petites baguettes de tourmaline noire. On a signalé aussi fréquemment des inclusions liquides. Ditte^(259 p) a reproduit, sur des fragments de quartz compacts ou fissurés, des phénomènes de cristallisation de l'or comparables à ceux que l'on observe dans les quartz aurifères.

Un très grand nombre de déterminations ont été faites de la densité du quartz; nous avons réuni dans le tableau ci-dessous celles que nous avons pu retrouver.

VARIÉTÉ DE QUARTZ	DENSITÉ	AUTEURS DES DÉTERMINATIONS
Cristal de roche	2,6554 à 2,6541	Beudant ⁽²⁶⁰⁾ .
—	2,61	Neumann ⁽²⁶¹⁾ .
—	2,655 à 15°	Schaffgotsch ⁽²⁶²⁾ .
—	2,65259 à 18°	Miller ⁽²⁶⁵⁾ .
—	2,642 à 2,668	Deville ⁽²⁶⁴⁾ .
—	2,69	Stieren ⁽²⁶⁵⁾ .
Quartz améthyste	2,659 à 2,744	Breithaupt ⁽²⁶⁶⁾ .
— enfumé.	2,651 à 2,658	—
— rose.	2,651 à 2,658	—
— laiteux.	2,618	—
Cristal de roche.	2,652 à 4°	Dumas et Le Royer.
Quartz enfumé	2,6505	Forster ⁽²⁶⁸⁾ .
—	2,6502	— (après décoloration par la chaleur).
Cristal de roche.	2,649	Mallet ⁽²⁶⁹⁾ .
Quartz d'un gneiss granitique.	2,651 à 2,654	Schweitzer ⁽²⁷⁰⁾ .
Quartz.	2,645	Frenzel ⁽²⁷¹⁾ .
— du rocher	2,6425 à 2,6545	Becker ⁽²⁷²⁾ (nombreuses déterminations comprises entre ces deux nombres extrêmes).
— —	2,552	Genth ⁽²⁷³⁾ .

Kopp⁽²⁷⁴⁾ a déterminé la densité du quartz à des températures comprises entre 18°,2 et 48°,73. Clarke⁽²⁷⁵⁾ a calculé les densités du quartz à différentes températures en tenant compte de la dilatation de

1885.^h — (259 j) KENNGOTT. Jahreshb. 848-1852. — (259 k) STRUVE. Jahreshb. 717-1862. — (259 l) HINDEN. Z. Kryst. 9-80-1884. — (259 m) KARPINSKY. Z. Kryst. 6-280-1882. — (259 n) VOGEL-SANG et GEISSLER. An. Ch. Ph. (4)-18-488-1869. — (259 o) BREWSTER. Ph. Mag. (4)-5-255-1855. — (259 p) DITTE. C. R. 131-146-1900. — (259 q) REESE. J. Am. Soc. 20-795-1898. — (260) BEUDANT. Pogg. An. 14-474-1828. — (261) NEUMANN. An. Ph. Chem. Pogg. 23-1-1831. — (262) SCHAFFGOTSCH. An. Ph. Chem. Pogg. 68-146-1847. — (263) MILLER. Ph. Mag. (4)-3-378-1852. — (264) DEVILLE. C. R. 40-769-1855. — (265) STIEREN. Jahreshb. 848-1864. — (266) BREITHAUPT. J. Chem. Ph. Schweig. 68-441-1855; An. Ph. Chem. Pogg. 121-526-1864. — (268) FORSTER. An. Ph. Chem. Pogg. 143-175-1871. — (269) MALLET. Chem. N. 28-272-1875. — (270) SCHWEITZER. Jahreshb. 1244-1874. — (271) FRENZEL. Jahreshb. 1411-1880. — (272) BECKER. Jahreshb. 1915-1884. — (273) GENTH. Am. J. Sc. Sill. (3)-44-381-1892. — (274) KOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. 67-556-1848. — (275) CLARKE. Table of specific gravity. New-York, 45-1888. — (276) BREIT-

l'eau et de celle du quartz. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Température.	Densité.	Température.	Densité.
0°.	2,6507	25°.	2,6484
5°.	2,6502	50°.	2,6479
10°.	2,6498	50°.	2,6460
15°.	2,6493	100°.	2,6409
20°.	2,6488		

Le quartz est l'un des termes de l'échelle de dureté. Il représente une dureté égale à 7. Elle n'est pas la même pour les différentes faces et elle

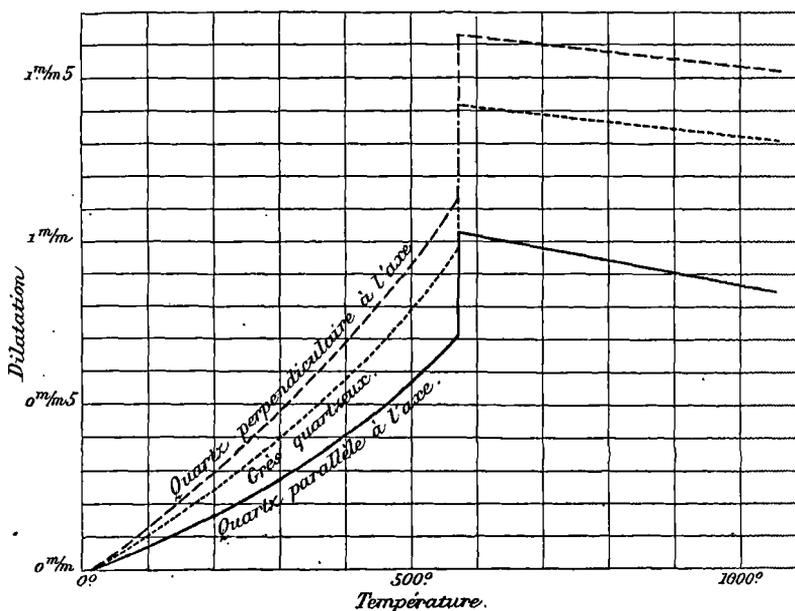


Fig. 18.

varie suivant les directions. En outre, la dureté des diverses variétés de quartz n'est pas toujours identique ⁽²⁷⁶⁻²⁷⁷⁾.

La dilatation du quartz a été étudiée par Kopp ⁽²⁷⁸⁾, par Fizeau ⁽²⁷⁹⁾ et quelques autres auteurs ^(280 à 292).

Coefficient de dilatation linéaire, suivant l'axe cristallographique principal, pour une température moyenne de 40° : $\alpha = 0,00000781$. Le rapport entre la variation du coefficient et la variation de température $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta}$ est 1,77. Pour les directions normales à l'axe $\alpha = 0,00001419$ et $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta}$ devient 2,38 (Fizeau) ⁽²⁷⁹⁾.

HAUPT. An. Ph. Chem. Pogg. 121-526-1864. — ⁽²⁷⁷⁾ SALM HORSTMAR. An. Ph. Chem. Pogg. 120-334-1865. — ⁽²⁷⁸⁾ KOPP. Jahresh. 55-1851. — ⁽²⁷⁹⁾ FIZEAU. An. Ch. Ph. (3)-66-

Le coefficient de dilatation cubique est 0,000 05619 pour l'intervalle de température compris entre 0° et 70°.

Les cristaux droits ou gauches ont la même dilatation.

Le Chatelier⁽²⁸⁵⁾ a constaté que la dilatation du quartz croît d'une façon continue avec la température (fig. 18) et que sa valeur à 1000° est beaucoup plus faible que pour toutes les autres variétés de silice. Elle est intermédiaire entre celle de la porcelaine et celle du verre.

Les expériences de Le Chatelier⁽²⁸⁵⁾ ont été faites sur des tiges rectangulaires découpées dans des cristaux de quartz, parallèlement et perpendiculairement à l'axe. Dans ces expériences, il est arrivé parfois que les cristaux de quartz se fissuraient à la température de 600°; il en résultait une sorte de gonflement qui se superposait à la dilatation. Le tableau suivant comprend un certain nombre de déterminations au cours desquelles ce phénomène ne s'est pas produit.

TEMPÉRATURE	CRISTAL DE QUARTZ				DIRECTION MOYENNE
	PARALLÈLE A L'AXE		PERPENDICULAIRE A L'AXE		
	1 ^{re} Exp.	2 ^e Exp.	1 ^{re} Exp.	2 ^e Exp.	
15°	0	0	0	0	0
270°	0,20	»	0,45	»	»
480°	0,55	0,55	0,82	0,86	0,76
570°	0,95	0,95	1,50	1,45	1,28
660°	0,95	0,99	»	1,59	1,59
750°	»	0,95	»	1,59	1,40
910°	0,90	0,87	»	1,57	1,54
990°	»	0,86	»	1,55	1,52
1060°	»	0,89	»	1,55	1,53

La conductibilité du quartz pour la chaleur a été étudiée par De Sénarmont⁽²⁸⁶⁾. Elle varie suivant les directions. Il faut encore citer les recherches de Jannettaz⁽²⁸⁵⁾, de Röntgen⁽²⁸⁶⁾ et divers autres expérimentateurs sur ce sujet⁽²⁸⁷⁻²⁸⁸⁾.

Le quartz fond dans la flamme du chalumeau oxyhydrique. Il peut être rapidement fondu et même volatilisé au four électrique (Moissan).

Le quartz est biréfringent et est doué du pouvoir rotatoire. L'étude de ses propriétés physiques a été poursuivie par de nombreux expérimentateurs; elles ont reçu de nombreuses applications en optique où elles sont fréquemment utilisées. Nous ne pouvons songer à donner ici une bibliographie complète.

429-1862; (4)-2-146-1864; C. R. 62-1101 et 1153-1866. — ⁽²⁸⁰⁾ PFAFF. An. Ph. Chem. Pogg. 114-175-1861. — ⁽²⁸¹⁾ BOYS. Nature, 1889. — ⁽²⁸²⁾ TEGETMEIER et WORBURG. An. Ph. Chem. Wiedm. 32-442-1887. — ⁽²⁸³⁾ LE CHATELIER. C. R. 111-125-1890; B. Soc. Min. 13-112-1890 et C. R. 108-1046-1889. — ⁽²⁸⁴⁾ DE SÉNARMONT. An. Ch. Ph. (5)-21-464-1847. — ⁽²⁸⁵⁾ JANNETTAZ. C. R. 75-1501-1872; 78-1202-1874. — ⁽²⁸⁶⁾ RÖNTGEN. An. Ph. Chem. Pogg. 151-603-1874; 152-367-1874. — ⁽²⁸⁷⁾ TUSHCHIMID. Jahresb. 166-1884. — ⁽²⁸⁸⁾ LANG.

La double réfraction du quartz a été notamment étudiée par Mascart⁽²⁹¹⁾ et par Rudberg⁽²⁸⁹⁾ qui ont mesuré les valeurs des indices ordinaires et extraordinaires pour un grand nombre de raies. Nous donnerons les nombres établis par Mascart⁽²⁹¹⁾.

RAIES	n ORDINAIRE	n' EXTRAORDINAIRE
A.	1,53002	1,54812
B.	1,54099	1,55002
C.	1,54188	1,55095
D.	1,54423	1,55558
E.	1,54718	1,55656
F.	1,54966	1,54897
G.	1,55429	1,56572
H.	1,55816	1,56770
L.	1,56019	1,56974
M.	1,56150	1,57121
N.	1,56400	1,57581
O.	1,56668	1,57659
P.	1,56842	1,57822
Q.	»	1,57998
R.	»	1,58275

Le tableau suivant comprend les valeurs données par divers expérimentateurs pour les indices ordinaires et extraordinaires correspondant à la raie D :

AUTEURS DES DÉTERMINATIONS	INDICE ORDINAIRE	INDICE EXTRAORDINAIRE
Mascart	1,54423	1,55558
Fizeau ⁽²⁷⁰⁾	1,54446	1,55561
—	1,54436	1,55565
Rudberg ⁽²⁸⁹⁾	1,54437	1,55550

La réfraction est la même dans les cristaux de quartz droit et de quartz gauche (Fizeau)⁽²⁷⁰⁾.

Les variations de la double réfraction et de la valeur des indices avec la température ont été également déterminées par Fizeau⁽²⁷⁰⁾, Dufet⁽²⁹²⁾ Mallard et Le Chatelier⁽²⁹³⁾. La double réfraction diminue à mesure que la température s'élève. La variation de la biréfringence avec la direction de la compression a été étudiée par Dongier⁽²⁹⁰⁾.

Citons encore les études sur la dispersion de Mouton⁽²⁹⁴⁾, Ketteler⁽²⁹⁵⁾ et Macé de Lépinay⁽²⁹⁶⁾. La dispersion est relativement faible.

Jahresb. 56-1868. — (289) RUDBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 14-45-1828. — (289 a) SARASIN. C. R. 85-1250-1877. — (290) MACÉ DE LÉPINAY. Jahresb. 340-1887. — (291) MASCART. Traité d'optique. — (292) DUFET. C. R. 98-1265-1884 et 1886. — (293) MALLARD et LE CHATELIER. B. Soc. Min. 13-119-1890. — (294) MOUTON. C. R. 88-967-1879; An. Ch. Ph. (5)-18-145 et

La polarisation rotatoire du quartz, découverte par Arago ⁽²⁹⁷⁾ en 1811, fut ensuite étudiée par Biot ⁽²⁹⁸⁾. Cette propriété, observée tout d'abord dans le quartz, fut reconnue dans d'autres cristaux par Des Cloizeaux ⁽²⁹⁹⁾ puis par Marbach ⁽³⁰⁰⁾. Bouchardat ⁽³⁰¹⁾ montra qu'elle n'appartient pas seulement aux corps minéraux, mais qu'elle existe dans la plupart des huiles essentielles et dans un grand nombre d'autres composés organiques. Son étude constitue l'un des chapitres les plus importants de l'optique physique.

Les lois du phénomène de la polarisation rotatoire dans le quartz furent établies par Biot ⁽²⁹⁸⁾ qui fit aussi l'étude de la rotation du plan de polarisation pour les différentes couleurs. La rotation augmente en même temps que la réfrangibilité et est sensiblement en raison inverse du carré de la longueur d'onde. Pour la raie D, la rotation par millimètre est égale à 20°,98. Après Biot, divers expérimentateurs trouvèrent les nombres suivants : 21°,76 (Fizeau) ⁽³⁰²⁾, 21°,79 (Stephan) ⁽³⁰³⁾, 21°,67, Broch ⁽³⁰⁴⁾, Soret et Sarasin ⁽³⁰⁵⁾. Parmi les savants qui donnèrent la théorie de ce phénomène de la polarisation rotatoire dans le quartz, nous rappellerons les noms de Fresnel ⁽³⁰⁶⁾, Airy ⁽³⁰⁷⁾, Gouy ⁽³⁰⁸⁾.

Le pouvoir rotatoire du quartz augmente avec la température. Cette augmentation fut indiquée par Dubrunfaut ⁽³⁰⁹⁾ et fut ensuite étudiée par Fizeau ⁽³⁰²⁾, Lang ⁽³¹⁰⁾, Sohneke ⁽³¹¹⁾, Joubert ⁽³¹²⁾, Gernez ⁽³¹³⁾, Dufet ⁽³¹⁴⁾. Les déterminations de Joubert ⁽³¹²⁾ sont comprises entre — 2° et 1500° et elles ont fourni les résultats suivants :

TEMPÉRATURE	POUVOIR ROTATOIRE pour 1 ^{mm} DE QUARTZ	COEFFICIENT MOYEN à partir de zéro	ROTATION D'UN QUARTZ de 46 ^{mm} ,172
— 20°	21,599	»	997,3
0°	21,658	»	1000,0
100°	21,982	0,000149	1014,9
550°	25,040	0,000182	1063,8
448°	25,464	0,000186	1085,4
840°	25,259	0,000190	1166,2
1500° (environ)	25,400	»	1175,7

Le pouvoir rotatoire du quartz pour les rayons infra-rouges a tout

174-1879. — ⁽²⁹⁸⁾ BIOT. An. Ph. Chem. Wiedm. 21-458-1884. — ⁽²⁹⁶⁾ MACE DE LÉPINAY. Jahresb. 290-1886. — ⁽²⁹⁷⁾ ARAGO. Mémoires de l'Institut 12-93-1814. — ⁽²⁹⁸⁾ BIOT. An. Ch. Ph. (2)-9-572-1818; (3)-10-5-275-307 et 385-1844; 11-82-1844. — ⁽²⁹⁹⁾ DES CLOIZEAUX. An. Ch. Ph. (3)-51-361-1857; C. R. 44-870-1857. — ⁽³⁰⁰⁾ MARCHAL. An. Ch. Ph.; 44-41. 1855; An. Ph. Chem. Pogg. 91-482-1854; 99-451-1856. — ⁽³⁰¹⁾ BOUCHARDAT. An. Ch. Ph. (5)-9-213-1845; C. R. 18-298-1844; 19-1174-1844; 25-274-1847; 28-319-1849. — ⁽³⁰²⁾ FIZEAU. An. Ch. Ph. (4)-2-176-1864. — ⁽³⁰³⁾ STEPHAN. An. Chem. Ph. Pogg. 122-651-1864. — ⁽³⁰⁴⁾ BROCH. An. Ch. Ph. (3)-34-119-1852. — ⁽³⁰⁵⁾ SOROT et SARASIN. C. R. 95-655-1882. — ⁽³⁰⁶⁾ FRESNEL. Œuvres complètes 1-731; An. Ch. Ph. (2)-28-147-1825. — ⁽³⁰⁷⁾ AIRY. Trans. Cambridge 4-79 et 198. — ⁽³⁰⁸⁾ GOUY. C. R. 90-992 et 1121-1884; J. Ph. (2)-4-149-1885. — ⁽³⁰⁹⁾ DUBRUNFAUT. An. Ch. Ph. (3)-18-99-1846. — ⁽³¹⁰⁾ LANG. An. Ph. Chem.

[P. LEBEAU.]

d'abord été étudié par Desains⁽³¹⁵⁾ dès 1866. Il fut l'objet de nouvelles recherches⁽³¹⁶⁻³¹⁹⁾ parmi lesquelles nous rappellerons les récentes déterminations de Dongier⁽³²⁰⁾.

Le quartz est mauvais conducteur de l'électricité; il s'électrise positivement par le frottement. Dans certaines conditions, il peut présenter le phénomène de la pyroélectricité. La pyroélectricité du quartz a été surtout étudiée par Curie⁽³²⁴⁾. Le quartz est diamagnétique^(328 à 355).

Caractères et analyse. — Le quartz est insoluble dans les acides, sauf l'acide fluorhydrique avec lequel il fournit de l'acide hydrofluosilicique. Il n'est pas soluble dans l'eau à la température ordinaire, même sous pression⁽³²⁵⁾. Il n'est que faiblement attaqué par les solutions de potasse concentrées, sauf lorsqu'il est finement pulvérisé^(320 à 322 et 326 b), mais il se dissout dans l'hydrate de potassium en fusion. Il est également attaqué par les carbonates alcalins en fusion.

Le quartz est peu soluble, même à chaud, dans les solutions étendues de silicates alcalins (Spezia)⁽³²⁵⁾.

Il est infusible au chalumeau. Maintenu longtemps en présence du sel de phosphore fondu, il s'attaque sensiblement. Le quartz peut s'attaquer par l'eau, en petite quantité, sous certaines influences atmosphériques, en présence des acides humiques et des alcalis carbonatés pour donner des composés très complexes selon Hayes^(327 a).

La recherche des impuretés du quartz peut être faite en attaquant ce minéral par l'acide fluorhydrique. Becker⁽³²⁶⁾ a trouvé, pour un certain nombre d'échantillons, des résidus inattaquables variant de 1,46 à 2,68 pour 100. La teneur en silice pure est généralement supérieure à 99 pour 100 dans les quartz transparents. Beaucoup de chimistes et de minéralogistes ont donné des résultats d'analyses du cristal de roche^(324 à 359) et des autres variétés de quartz^(340 à 346).

Pogg. 106-422-1875. — (311) SOHNCKE. An. Ph. Chem. Wiedm. 3-516-1878. — (312) JOUBERT. C. R. 87-497-1878; J. Ph. (1)-8-5-1879. — (313) GERVEZ. J. Ph. (1)-8-57-1879. — (314) DUCHET. C. R. 98-1265-1884. — (315) DESAINS. C. R. 61-24-1866; C. R. 84-1056-1877. — (316) HUSSEL. An. Ph. Chem. Wiedm. 43-510-1891. — (317) CARVALLO. An. Ch. Ph. (6)-26-115-1892; (7)-4-5-1895. — (318) MOREAU. An. Ch. Ph. (6)-30-453-1895. — (319) HUPÉ. Die Rotations Dispersion ultrarother Strahlen im Quartz (Progr. Realschule zu Charlottenburg. Ostern, 1894). — (320) DONGIER. An. Ch. Ph. (7)-14-351-1898. — (321) FRIEDEL et CURIE. C. R. 96-1262 et 1589-1885. — (321 a) JACQUES et PIERRE CURIE. C. R. 91-294 et 384-1880. — (321 b) WELFF. Jahrsb. 254-1884. — (322) KOLENKO. Jahrsb. 254-1884; Z. Kryst. 9-1-1884. — (322 a) RÜNTGEN. Ber. Oberhess. Ges. 22-1882. — (323) HANKEL. Jahrsb. 228-1885 et 161-1880. — (324) CURIE. C. R. 95-914-1882, et CURIE et FRIEDEL. C. R. 96-1262 et 1588-1885. — (325) SPEZIA. Atti Ac. Turin 31-206-1896; 33-289-1898; 36-365-1901. — (326) BECKER. Jahrsb. 1915-1885. — (326 a) LUNGE. Z. angew. Chem. 593 et 689-1895. — (326 b) MICHAËLIS. Chem. Z. 19-1422. 2002 et 2296-1895. — (327) LUNGE et MILLBERG. Z. angew. Chem. 395-1897. — (327 a) HAYES. J. Chem. Soc. 74-386-1898. — (328) KNOBLAUCH et TYNDALE. Jahrsb. 224-1850. — (329) PLÜCKER. Jahrsb. 255-1847-1848. — (330) DOVE. Jahrsb. 144-1871. — (331) STENGEL. Jahrsb. 251-1885. — (332) KÖNIG. Jahrsb. 352-1887; An. Ph. Chem. Wiedm. 31-275-1887; 32-222. — (333 a) SALOMON et DREYER. C. R. 139-555-1904. — (333 b) EGGOROFF. C. R. 140-1027-1905. — (334) SKRY. Chem. N. 16-187-1867. — (335) ZEPHAROVICH BONICKY. Jahrsb. 1199-1869. — (336) MALLET. Chem. N. 28-272-1875. — (337) SCHWEITZER. Jahrsb. 1244-1874. — (338) GENTH. Am. J. Sc. Sill. (3)-44-581-1892. — (339) HOLLAND. Chem. N. 56-271-1887. — (340) FORSTER. An. Ch. Ph. (4)-26-282-1872. — (341) WOLFF. J. prakt. Chem. 34-257-1845. — (342) WRIGHT. Am. J. Sc. Sill. (3)-21-209-1881. — (343) HAWES. Am. J. Sc. Sill. (3)-21-200-

Le quartz enfumé renferme des matières organiques ^(340 à 343). Dans le quartz améthyste on a pu caractériser le manganèse. Heintz ⁽³⁴⁴⁾ en a trouvé 0,01 pour 100 dans un quartz améthyste du Brésil, dans lequel existait en outre une petite quantité de substances carbonées. La présence de matières organiques a été encore signalée dans plusieurs autres variétés de quartz. Berthier ⁽³⁴⁵⁾ en a rencontré dans un quartz rose de Quincy. Un quartz laiteux analysé par Frenzel ⁽³⁴⁶⁾ renfermait 97,35 pour 100 de silice.

TRIDYMITE

État naturel. — La tridymite, qui est, comme le quartz, une silice anhydre cristallisée, se rencontre dans les roches volcaniques riches en silice, où elle est assez souvent associée à l'opale. Elle a été découverte par Rath ⁽³⁴⁷⁾ dans les trachytes de San Christobal (Mexique). On l'a ensuite retrouvée dans beaucoup de roches volcaniques ^(347 à 350). En France, la tridymite a été rencontrée dans le Massif Central, notamment au pic Capucin (Mont Dore) et à Alleret (Haute-Loire). On l'a caractérisée dans les laves du Vésuve et dans celles de l'Étna.

Reproduction de la tridymite. — A) PAR VOIE HUMIDE. — La tridymite a été reproduite par Maschke ⁽³⁶⁰⁾ en chauffant dans un tube de verre scellé une solution de silicate de sodium. Il se produit, aux dépens de la silice du verre, un silicate de sodium plus acide qui peut être dissocié au-dessus de 180° en abandonnant de la tridymite.

La tridymite a été obtenue en même temps que du quartz et du feldspath orthose par Friedel et Sarasin ⁽³⁶¹⁾ en chauffant un mélange de silice, d'alumine et de potasse en solution, à une température élevée, dans un tube d'acier capable de résister à une forte pression. La proportion de tridymite formée est d'autant plus grande que la température de la chauffe est plus élevée.

B) PAR VOIE SÈCHE. — G. Rose ⁽³⁶²⁾ a observé que lorsque l'on fond un silicate dans la perle de sel de phosphore, le squelette siliceux restant est constitué par de la tridymite. En maintenant en fusion une certaine quantité de silice avec un excès de sel de phosphore ou de borax, G. Rose ⁽³⁶³⁾ a pu reproduire de la tridymite en lamelles hexagonales. Ces dernières étaient isolées par le traitement de la masse refroidie par l'acide chlorhydrique. La fusion de la silice amorphe avec le carbonate de sodium

1881. — ⁽³⁴⁴⁾ HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 60-519. — ⁽³⁴⁵⁾ BERTHIER. An. Min. (2)-10-272-1851; 13-218. — ⁽³⁴⁶⁾ FRENZEL. Jahreshb. 1411-1880. — ⁽³⁴⁷⁾ RATH. An. Ph. Chem. Pogg. 135-437-1868. — ⁽³⁴⁸⁾ ZIRKEL. An. Ph. Chem. Pogg. 140-492-1870. — ⁽³⁴⁹⁾ STRENG. Jahrb. 1098-1872. — ⁽³⁵⁰⁾ RATH. An. Ph. Chem. Pogg. 147-28-1872. — ⁽³⁵¹⁾ HOFMANN. Jahreshb. 1098-1872. — ⁽³⁵²⁾ SANDENGER. Jahrb. Min. 301-1872. — ⁽³⁵³⁾ WOLF. Jahreshb. 1097-1872. — ⁽³⁵⁴⁾ MÖLLER. Jahreshb. 455 et 603-1873. — ⁽³⁵⁵⁾ LOLOS. Jahrb. Min. 1150-1873. — ⁽³⁵⁶⁾ URBA. Jahreshb. 1150-1873. — ⁽³⁵⁷⁾ DÜTTER. Jahreshb. 1290-1876. — ⁽³⁵⁸⁾ RATH. Z. Kryst. 10-174-1885. — ⁽³⁵⁹⁾ INDINGS. Chem. Centr. Bl. 2-876-1891. — ⁽³⁶⁰⁾ MASCHKE. An. Ph. Chem. Pogg. 145-549; 146-90-1872. — ⁽³⁶¹⁾ FRIEDEL et SARASIN. C. R. 92-1574-1881. — ⁽³⁶²⁾ G. ROSE. Jahreshb. 10-1867; J. prakt. Chem. 101-217; 102-385-1867. — ⁽³⁶³⁾ G. ROSE. Jahreshb. 246-1869; Ber. Chem.

(8,4 Si O² et 2,9 Co³ Na³) produit une masse vitreuse contenant de la tridymite. Le borax additionné de silice donne dans les mêmes conditions de la tridymite [G. Rose⁽⁵⁶³⁾, Fuchs et Rammelsberg⁽⁵⁶⁴⁾, Knop⁽⁵⁶⁵⁾, Friedel⁽⁵⁶⁶⁾]. Hautefeuille a substitué à ces minéralisateurs le tungstate de sodium. Si l'on maintient de la silice amorphe à la température de fusion de l'argent, dans du tungstate de sodium, la cristallisation de cette dernière se produit en quelques heures. Après refroidissement, un traitement par l'eau dissout le tungstate alcalin et donne un résidu cristallin dont le poids est, à quelques millièmes près, celui de la silice employée. Les principaux caractères cristallographiques et optiques de la tridymite naturelle sont faciles à constater sur les cristaux que l'on obtient par ce procédé (Hautefeuille)⁽⁵⁶⁷⁾. Parmentier⁽⁵⁶⁸⁾, en remplaçant le tungstate de sodium par le molybdate, est arrivé à des résultats identiques.

On peut encore obtenir de la tridymite en utilisant comme minéralisateur des halogènes alcalins ou alcalino-terreux. Le chlorure de calcium a été employé par Hautefeuille, puis le chlorure de lithium par Hautefeuille et Margottet⁽⁵⁶⁹⁾. On maintient la silice en présence de chlorure de lithium fondu au rouge vif. La tridymite ainsi produite forme des lamelles hexagonales. A plus basse température, il se produit du quartz.

Gorgeu⁽⁵⁶⁹⁾ reproduit la tridymite sous la forme de grains arrondis en chauffant pendant une demi-heure au rouge, au sein d'un courant d'air humide, un mélange de silice, de chlorure de calcium et de sel marin (Si O² : 1 gramme, Ca Cl² : 15 grammes, Na Cl : 3 grammes). En cherchant à reproduire l'anorthite, en soumettant à l'action de la température produite par un simple feu de coke le mélange suivant : silice calcinée, 45 parties, chaux vive pulvérisée, 20 parties, fluorure d'aluminium, 60 parties, Stanislas Meunier⁽⁵⁷⁰⁾ a obtenu une masse vitreuse dans laquelle il a reconnu une grande quantité de lamelles de tridymite.

Kroutchoff⁽⁵⁷¹⁾ a réussi à reproduire la tridymite en se servant comme dissolvant minéralisateur de basalte en fusion. A cet effet, il a chauffé des fragments de rochers riches en quartz avec un basalte ou un mélaphyre pendant 6 heures à la température de fusion.

Reproductions accidentelles. — Velain⁽⁵⁷²⁾ a signalé la présence de petits cristaux de tridymite dans les cendres scorifiées provenant de l'incendie de meules de blé. Schulze et Stelzner⁽⁵⁷³⁾ ont rencontré des cristaux de ce minéral sur les parois des mouffles servant à la métallurgie du zinc par la méthode silésienne. Daubrée⁽⁵⁷⁴⁾ a observé la tridymite dans les produits déposés par les eaux de Plombières.

Propriétés. — La tridymite se présente le plus souvent sous forme

Gesell. 2-388-1860. — ⁽⁵⁶⁴⁾ FUCHS et RAMMELSBURG. Jahresb. 41-1860. — ⁽⁵⁶⁵⁾ KNOP. An. Chem. Pharm. Lieb. 157-363-1871. — ⁽⁵⁶⁶⁾ FRIEDEL. B. Soc. Ch. (2)-20-532-1873. — ⁽⁵⁶⁷⁾ HAUTEFEUILLE. C. R. 86-1153-1878. — ⁽⁵⁶⁸⁾ HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. C. R. 93-686-1881. — ⁽⁵⁶⁹⁾ GORGEU. B. Soc. Min. 10-264-1887. — ⁽⁵⁷⁰⁾ STANISLAS MEUNIER. Les méthodes de synthèses en minéralogie. Paris 185-1891. — ⁽⁵⁷¹⁾ KROUTSCHOFF. B. Soc. Min. 10-33-1887. — ⁽⁵⁷²⁾ VELAIN. B. Soc. Min. 1-113-1878. — ⁽⁵⁷³⁾ SCHULZE et STELZNER. N. Jahrb. Min. Geol. 1-120-1881.

de lames hexagonales aplaties (Rath)^(374 a). Elle est triclinique, suivant von Lasaulx, avec symétrie pseudo-rhombique. Les lamelles de tridymite sont des macles de trois cristaux associés comme dans l'aragonite^(375 a). Si l'on porte la tridymite à la température du rouge naissant, elle devient rigoureusement hexagonale ou rhomboédrique (Mérian)⁽³⁷⁶⁾. A 150°, cette variété de silice devient uniaxe (Mallard)⁽³⁷⁷⁾.

La densité de la tridymite est voisine de 2,5. V. Rath⁽³⁷⁸⁾ a trouvé pour la tridymite de San Christobal 2,295 à 2,526 de 15 à 16° et 2,282 à 18°, 2. Koch^(378 a) a obtenu pour un échantillon d'une autre provenance 2,45. La tridymite artificielle préparée par Hautefeuille⁽³⁷⁷⁾ avait pour densité 2,50 à 16°. La silice calcinée provenant de l'analyse des silicates a une densité voisine de celle de la tridymite [Rammelsberg⁽³⁷⁹⁾, G. Rose⁽³⁸⁰⁾].

La dureté de la tridymite est représentée par 7.

Le Chatelier⁽³⁸¹⁾ a étudié la dilatation de la tridymite en utilisant des briques de quartz transformées spontanément en tridymite dans un four à acier. La température de ce four a été trouvée égale à 1600°. Dans ces conditions, le quartz se change après quelques heures en silice amorphe qui, sous l'action prolongée de la chaleur et des gaz du foyer, subit une nouvelle cristallisation sous forme de tridymite. La composition de la masse était la suivante : SiO². 94. CaO. 3. Fe²O³. 2. Al²O³. 1.

Les mesures de dilatation ont été effectuées sur une longueur de 1 décimètre et ont donné les résultats suivants :

Température.	15°	95°	150°	170°	245°
Dilatation	0 ^{mm} ,0	0 ^{mm} ,16	0 ^{mm} ,22	0 ^{mm} ,42	0 ^{mm} ,62
Température.	480°	590°	700°	900°	1050°
Dilatation	0 ^{mm} ,95	1 ^{mm} ,02	1 ^{mm} ,09	1 ^{mm} ,07	1 ^{mm} ,05

La dilatation présente un maximum vers 750° (fig. 19).

ASMANITE

L'asmanite est une silice cristallisée découverte par Maskelyne dans un fer météorique. Elle fut encore rencontrée dans les météorites par Rath et par Winkler.

Ses formes la différencient de la tridymite. Elle est rhombique. Densité, 2,45. Dureté, 5,5. Des analyses en ont été faites par Maskelyne et par Winkler.

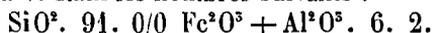
Asmanite de fer météorique.	Si O ²	Fe ² O ³	Ca O	Mg O
— de Breitenbach (Maskelyne).	97,43	1,12	0,58	1,51
— — — — —	99,21	0,79		
— du fer de Rittersgrün (Winkler)	97,84	1,65	traces.	

⁽³⁷⁴⁾ DAUBRÉE. Études synthétiques de Géologie expérimentale 175-1878. — ^(374 a) V. RATH. An. Ph. Chem. Pogg. 152-1-1874. — ⁽³⁷⁵⁾ VON LASAULX. Z. Kryst. 2-253-1878. — ^(375 a) SCHUSTER. Miner. Mittheil. 1-71-1878. — ⁽³⁷⁶⁾ MERIAN. Jahrb. Min. 1-193-1884. — ⁽³⁷⁷⁾ MALLARD. B. Soc. Min. 13-162-1890. — ⁽³⁷⁸⁾ V. RATH. An. Ph. Chem. Pogg. 133-507; 135-437-1863. — ^(378 a) KOCH. Jahresb. 1212-1878. — ⁽³⁷⁹⁾ RAMMELSBURG. Ber. Chem. Gesell. 5-1006-1872. — ⁽³⁸⁰⁾ ROSE. Ber. Chem. Gesell. 2-398-1869. — ⁽³⁸¹⁾ LE CHATELIER. C. R. 111-123-1890. —

V. Lasaulx, Weisbach et Tschernak considèrent l'asmanite comme étant identique avec la tridymite.

CHRISTOBALITE

La christobalite est une silice qui cristallise en octaèdres presque réguliers du système quadratique, à limite cubique. Elle fut trouvée dans les cavités d'une andésite de San Christobal (Mexique), par Rath⁽⁵⁸⁷⁾. Densité, 2,27 (Rath), 2,54 (Mallard)⁽⁵⁸⁸⁾. Dureté, 6 à 7. L'analyse de ce minéral a donné à V. Rath les nombres suivants :



AUTRES VARIÉTÉS DE SILICE ANHYDRE CRISTALLISÉE

Il existe, outre ces trois variétés de silices cristallisées, d'autres variétés, dont quelques-unes sont très voisines de la tridymite, mais qui sont constituées par des silices plus impures. Nous citerons la granuline, trouvée dans les laves du Vésuve, d'une densité de 1,73 (Seacchi)⁽⁵⁸⁹⁾, et une variété désignée sous le nom de *vestan*, supposée triclinique et signalée par Jenzsch⁽⁵⁹⁰⁾, et d'autres espèces plus impures telles que la *jenzschite* (Dana)^(591 et 592), la *passyite* (Marchand)⁽⁵⁹³⁾, la *sulfuricine* et la *mélanophlogite*. Ces deux dernières variétés sont des associations de silice avec des matières sulfurées, du carbone et de l'eau⁽⁵⁹⁴⁾.

CALCÉDOINE

On donne le nom de calcédoine à des variétés concrétionnées de silice renfermant à côté de la silice anhydre de petites quantités de silice hydratée. Ce sont des silices microcristallines, biaxes, mais dont on ne connaît pas la véritable forme cristalline. La densité des diverses variétés de calcédoine est comprise entre 2,59 et 2,64. Examinée au microscope, la calcédoine se présente en fibres allongées suivant une direction parallèle au grand axe d'élasticité. L'angle des axes optiques $2V = 30^\circ$ environ. Les caractères optiques de la calcédoine ont été surtout étudiés par Rosenbuch⁽⁴⁰⁰⁾, Mallard⁽⁴⁰¹⁾, Michel Lévy et Munier-Chalmas⁽⁴⁰²⁾, et Vallerant⁽⁴⁰³⁾.

⁽⁵⁸²⁾ MASKELYNE. Ph. Trans. 161-361-1874. — ⁽⁵⁸³⁾ V. RATH. An. Ph. Chem. Pogg. Ergänzungs-bände 6-382-1874. — ⁽⁵⁸⁴⁾ WINKLER. Nov. Arch. Leopold Car. Akad. 40-359-1878. — ⁽⁵⁸⁵⁾ V. LASAULX. Z. Kryst. 2-274-1878. — ⁽⁵⁸⁶⁾ WEISBACH et TSCHERNAK. Ber. Akad. Wien. (1)-88-548-1883. — ⁽⁵⁸⁷⁾ V. RATH. Jahrb. Min. 1-198-1887. — ⁽⁵⁸⁸⁾ MALLARD. B. Soc. Min. 13-172-1890. — ⁽⁵⁸⁹⁾ SEACCHI. Rend. Ac. Napoli 21-176-1882. — ⁽⁵⁹⁰⁾ JENZSCH. An. Ph. Chem. Pogg. 105-520-1858. — ⁽⁵⁹¹⁾ DANA. An. Min. 5^e édit. 201. — ⁽⁵⁹²⁾ JENZSCH. An. Ph. Chem. Pogg. 126-497-1865. — ⁽⁵⁹³⁾ MARCHAND. An. Ch. Ph. (5)-1-392-1874. — ⁽⁵⁹⁴⁾ V. LASAULX. Jahrb. Min. 250 et 627-1876 et 515-1879. — ⁽³⁹⁵⁾ SPEZIAL. Mém. Ac. Lincei 15-500-1885. — ⁽⁵⁹⁶⁾ PISANI. B. Soc. Min. 11-298-1888. — ⁽⁵⁹⁷⁾ MALLARD. B. Soc. Min. 13-180-1890. — ⁽⁵⁹⁸⁾ GUYARD. B. Soc. Ch. (2)-22-61-1874. — ⁽⁵⁹⁹⁾ BREZINA. Min. Mittheil. 245-1876. — ⁽⁴⁰⁰⁾ ROSENBUCH. Mikroskopische Physiographic 1-545-1885. — ⁽⁴⁰¹⁾ MALLARD. B. Soc. Min.

La *cornaline* est une variété rouge. Gaultier de Claubry⁽⁴⁰⁴⁾ avait attribué la coloration rouge de la cornaline à des matières organiques et à des composés cuprifères. Les analyses données par divers auteurs^(405 et 406) ont montré que cette assertion était erronée. Heintz⁽⁴⁰⁵⁾ a trouvé dans une calcédoine de Chine très colorée 0,005 pour 100 de carbone, 0,050 de sesquioxyde de fer, 0,081 d'alumine, 0,028 de magnésie, 0,004 de potasse, 0,075 de soude et 0,591 d'eau sans trace de cuivre.

La *sardoine* est une variété brune de couleur rouge sang par transmission. Klapproth a donné une analyse d'un échantillon titrant 96,16 de silice, et renfermant en outre 0,08 d'alumine, 0,08 de sesquioxyde de fer, 0,83 de chaux, 1 de soude et 1,83 d'eau pour 100.

On désigne sous le nom de *plasma* une calcédoine d'un vert foncé.

Certaines variétés, montrant dans une pâte verte des taches rougeâtres, sont appelées *héliotrope*, ou *jaspe sanguin*. On doit à Brandes⁽⁴⁰⁸⁾ une analyse de cette variété qui renferme de l'oxyde ferreux.

SiO₂ : 96,25 0/0. FeO : 1,25. Al₂O₃ : 0,83. Eau : 1,05.

La calcédoine nickelifère de couleur vert pomme est désignée sous le nom de *chrysoprase*.

Lorsque la calcédoine est divisée en zones concentriques présentant des colorations diverses, séparées par des bandes de quartz et de jaspe, on lui donne le nom d'*agate*. Quand les bandes successives sont régulières et bien nuancées, on a l'*onyx*. L'onyx sert à fabriquer des camées. L'agate et l'onyx contiennent près de 99 pour 100 de silice (Redtenbacher)⁽⁴⁰⁰⁾.

La calcédoine donne, par cristallisation confuse, le *silex pyromaque* ou *Pierre à feu*, et le *silex phthanite* ou *silex noir*.

QUARTZINE

Wallerant⁽⁴¹⁰⁾ désigne sous le nom de quartzine une silice également biaxe comme la calcédoine, mais dont les fibres sont allongées parallèlement au petit axe d'élasticité. La quartzine a une densité de 2,576.

La quartzine et la calcédoine sont les constituants des agates dont certaines renferment l'une ou l'autre de ces espèces et d'autres dans lesquelles les deux sont associées.

La cornaline que nous avons décrite dans les calcédoines est surtout formée de quartzine.

PEUDO-CALCÉDONITE

Lacroix donne ce nom à un minéral constitué par de la silice anhydre imprégnée d'un peu d'opale, bien différenciée de la quartzine par ses

13-162-1890. — (402) MICHEL LÉVY et MUNIER-CHALMAS. B. Soc. Min. 15-159-1892. — (405) WALLERANT. B. Soc. Min. 20-52-1897. — (404) GAULTIER DE CLAUDREZ. An. Ch. (2)-50-438-1832. — (405) HEINTZ. An. Ph. Chem. Pogg. 60-519-1843. — (406) SCHEID et GRAEFF. Z. Kryst. 15-576-1889. — (407) KLAPROTH. Beitr. 2-157. — (408) BRANDES. J. Chem. Ph. Schweig. 35-405-1822. —

caractères optiques. Sa densité est 2,5. Ce minéral a été rencontré à Paris dans le Lutétien supérieur, à Château-Landon, à la Pyope dans des filons métallifères et à Madagascar, dans les amygdales des roches éruptives (Lacroix) ^(410 a).

SILICE ANHYDRE AMORPHE

Préparation. — La silice anhydre peut être facilement obtenue par calcination de la silice hydratée que l'on peut préparer au moyen d'un grand nombre de réactions.

Pour obtenir de la silice anhydre pure, on emploie souvent la décomposition par l'eau du fluorure de silicium; la silice gélatineuse qui se produit est lavée par décantation, séchée et calcinée ensuite fortement, dans un creuset de platine.

On peut encore utiliser la silice provenant de l'action d'un acide, sur un silicate soluble. Le lavage est dans ce dernier cas beaucoup plus difficile.

Propriétés physiques. — La silice anhydre est une poudre blanche dure au toucher, et dont la finesse dépend de la nature de l'hydrate silicique qui a servi à la préparer.

Sa densité est 2,20 à 12°,5 selon Schaffgotsch ⁽⁴¹¹⁾. Ullik ⁽⁴¹²⁾ a donné les nombres 2,522 et 2,524.

L'étude de la dilatation de la silice amorphe a été faite par Le Chatelier ⁽⁴¹³⁾ dont nous avons déjà mentionné les recherches à propos des variétés de silice cristallisée.

La silice amorphe étudiée résultait de la transformation du quartz sous l'action de la chaleur. A cet effet le quartz pulvérisé et préalablement calciné au four à acier, était aggloméré, avec 2 pour 100 de chaux, sous forme de prismes rectangulaires. Les résultats ont été les suivants pour une longueur de 0^m,1.

Température	15°	270°	570°	600°	900°
Dilatation	0 ^{mm}	0 ^{mm} ,20	0 ^{mm} ,35	0 ^{mm} ,41	0 ^{mm} ,45

Nous avons reproduit ici les courbes données par ce savant concernant les diverses variétés de silice (fig. 19).

La dilatation pour cette silice amorphe est beaucoup plus faible que pour toutes les autres espèces et elle croît d'une façon continue avec la température.

Fusion. — La silice ne fond qu'à une température élevée, supérieure à la température de fusion du platine (Le Chatelier) ⁽⁴¹³⁾. On abaisse le point de fusion en ajoutant à la silice de petites quantités d'oxydes. Un mélange répondant à la formule $10\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ fond à 100° au-dessous

⁽⁴⁰⁹⁾ REDTENBACHER. Jahresb. 854-1851. — ⁽⁴¹⁰⁾ WALLERANT. Traité de minéralogie. Paris 378-1891. — ^(410 a) LACROIX. C. R. 130-430-1900. — ⁽⁴¹¹⁾ SCHAFFGOTSCH. An. Ph. Chem. Pogg. 68-147-1846. — ⁽⁴¹²⁾ ULLIK. Ber. Chem. Gesell. 11-2125-1878. — ⁽⁴¹³⁾ LE CHATELIER. C. R.

du point de fusion du platine. Si l'on additionne ce mélange de bases alcalines ou alcalino-terreuses le point de fusion descend à 1400° (Le Chatelier) ⁽⁴¹³⁾.

La silice ne peut donc être que difficilement fondue au chalumeau. En opérant sur une petite quantité de matière on peut en former une perle transparente. Gaudin ⁽⁴¹⁴⁾ a reconnu que la silice fondue était visqueuse et pouvait s'étirer en fil. La silice était amenée à l'état visqueux dans un petit creuset de noir de fumée par la chaleur du chalumeau oxyhydrique. A l'aide de deux petites baguettes en cristal de roche fondu,

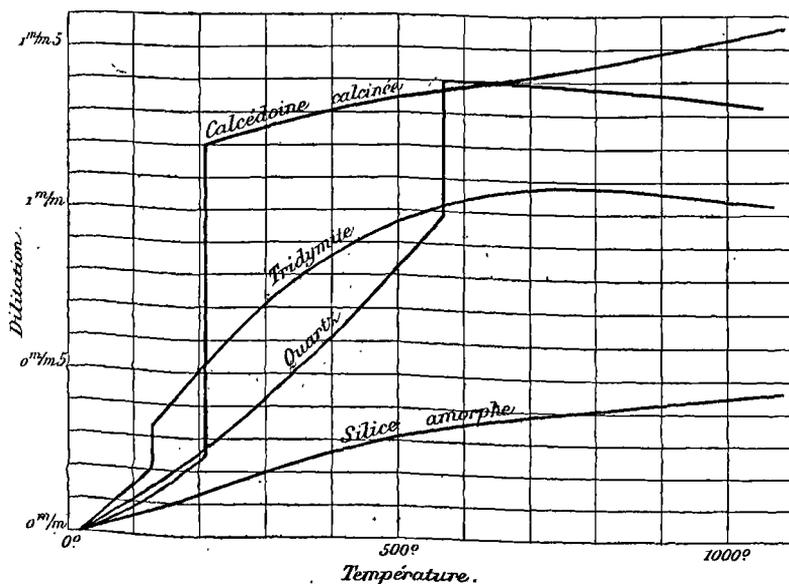


Fig. 49.

préalablement fabriquées, que l'on plongeait dans la masse et que l'on retirait ensuite vivement, on obtenait des fils de silice très flexibles. Gaudin fit connaître un certain nombre de propriétés de la silice fondue qui ont été vérifiées depuis.

Deville ⁽⁴¹⁵⁾, en chauffant la silice au feu de forge, a réussi également à la fondre. Ses essais ont été faits avec du sable quartzueux bien purifié et avec du quartz. La matière était enfermée dans un creuset de charbon enveloppé lui-même d'un creuset de chaux. Toutefois la liquéfaction ne fut pas parfaite, et Deville considérait la fusion de la silice comme une limite qu'il ne pouvait atteindre que difficilement avec ses procédés de chauffage.

Au feu électrique la fusion de la silice peut être réalisée très facile-

130-1703-1900. — ⁽⁴¹⁴⁾ GAUDIN. C. R. 5-802-1837; 8-711-1839; 12-947-1841. — ⁽⁴¹⁵⁾ DEVILLE.

ment. Pour obtenir la silice fondue il suffit de chauffer au four électrique pendant 3 ou 4 minutes avec un courant de 350 ampères sous 50 volts, du quartz concassé, ou de la silice amorphe comprimée, dans un creuset de charbon. Avec un courant de 950 ampères et 45 volts, on opère en quelques minutes la fusion de 1 kilogramme de silice (Moissan) ⁽⁴¹⁶⁾.

Berthelot ⁽⁴¹⁷⁾ a constaté que la température développée pendant la combustion explosive de la dynamite était susceptible d'atteindre le degré nécessaire pour la fusion de la silice.

Le Chatelier ⁽⁴¹⁵⁾ a fait une série de déterminations de la dilatation de la silice fondue. Il opérait sur des prismes de 50 millimètres de longueur sur 10 millimètres de côté taillés dans de la silice fondue au four électrique de Moissan.

Les allongements pour une longueur de 100 millimètres ont été :

Température. .	180°	552°	588°	700°	750°	850°	942°
Allongement. .	0 ^{mm} ,005	0 ^{mm} ,058	0 ^{mm} ,050	0 ^{mm} ,075	0 ^{mm} ,090	0 ^{mm} ,080	0 ^{mm} ,070

Ces nombres conduisent à un coefficient moyen de dilatation entre 0 et 100° égal à 0,000,000,7. La silice fondue serait actuellement le corps possédant le coefficient de dilatation le plus faible. Il en résulte que ce corps doit résister sans ruptures à des variations brusques de température. Gaudin ⁽⁴¹⁸⁾ avait déjà observé que la silice fondue chauffée au rouge blanc pouvait en effet être brusquement refroidie sans se fissurer. Ce fait a été vérifié depuis notamment par Dufour ⁽⁴¹⁹⁾.

Selon Villard ⁽⁴²⁰⁾, la silice fondue chauffée au rouge est perméable à l'hydrogène. La perméabilité augmente beaucoup si l'on atteint la température de ramollissement de la silice.

Tout récemment Berthelot ^(420a) a reconnu, à la suite de curieuses expériences effectuées dans des tubes scellés en silice fondue, que cette perméabilité était telle que l'on pouvait considérer la silice fondue comme une membrane susceptible d'endosmose et d'exosmose.

La perméabilité des récipients en silice dépend de l'épaisseur de la paroi, de la température, de la nature des produits qu'ils renferment, et de la tension variable des gaz intérieurs.

Parmi les expériences faites par Berthelot qui démontrent nettement cette porosité de la silice nous citerons l'action de la chaleur sur le formène chauffé dans l'un de ces tubes en silice.

Le formène était emprisonné dans un tube de silice de 4 cm³ de capacité sous une pression initiale de 0^m,360. Le tube a été porté jusqu'à 1100° en une demi-heure environ. Il a été refroidi dans le four sans être ouvert. Le tube était rempli de carbone feuilleté et de carbone formant un enduit pulvérulent.

An. Ch. Ph. (3)-46-202-1856. — ⁽⁴¹⁶⁾ H. MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-8-142-1896. — ⁽⁴¹⁷⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (7)-5-575-1895. — ⁽⁴¹⁸⁾ GAUDIN. C. R. 8-712-1859. — ⁽⁴¹⁹⁾ DUFOUR. C. R. 130-1755-1900. — ⁽⁴²⁰⁾ VILLARD. C. R. 130-1752-1900. — ^(420 a) BERTHELOT. C. R. 140-817 et 821-1905. — ⁽⁴²¹⁾ MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-9-142-1896. — ^(421 a) DUFOUR. C. R. 138-

Ce tube a été de nouveau chauffé pendant une heure à 1500° . Après refroidissement il était redevenu transparent, sans conserver trace de carbone. En ouvrant le tube sur le mercure, on constatait que la pression était à peu près la moitié de la pression atmosphérique. Le gaz recueilli 2^{cm^3} ,12 était constitué par de l'azote, avec un peu d'oxygène et d'anhydride carbonique. Les gaz de l'air avaient donc pu pénétrer dans le tube

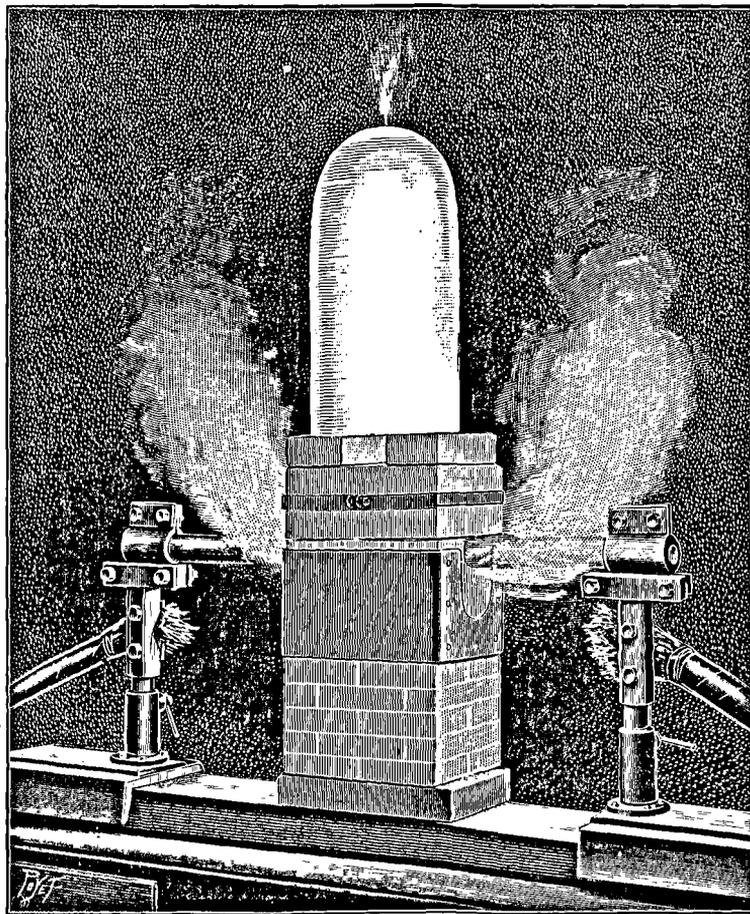


Fig. 20.

Par endosmose en quantité suffisante pour brûler tout le carbone et l'hydrogène provenant de la décomposition du méthane.

Berthelot a constaté encore cette porosité pour les gaz par la combustion partielle du carbone, de l'hydrogène et de la naphthaline, dans des conditions semblables.

1101-1004. — (422) DUBOIS et GAUTIER. C. R. 129-217-1899. — (425) WEISBERG. B. Soc. Ch. (5)-

[P. LEBEAU.]

Volatilisation. — La silice se volatilise déjà près de son point de fusion. Gaudin a reconnu que la volatilisation de la silice à la température du chalumeau oxydrique était assez sensible pour en rendre le travail difficile. Au four électrique, la silice entre en ébullition et peut être distillée. Il suffit de chauffer le cristal de roche placé dans un tube ou dans un creuset de charbon que l'on a disposé dans un four électrique Moissan. La distillation se produit après 7 à 8 minutes de chauffe pour un courant de 550 ampères sous 70 volts. La vapeur de silice se dégage sous forme d'une fumée blanche à reflets bleutés qui se répand dans l'atmosphère en donnant des flocons blancs très légers.

Pour condenser commodément le gaz, Moissan⁽⁴²¹⁾ utilise un four électrique (fig. 20), dont le couvercle porte une ouverture verticale au-dessus du creuset, permettant le dégagement de la vapeur de silice.

On dispose au-dessus de cet orifice une cloche en verre ou un récipient métallique et l'on peut obtenir ainsi, en 10 ou 15 minutes, une vingtaine de grammes d'une poudre blanche très légère, qui est purifiée d'une petite quantité de chaux entraînée par un lavage à l'acide chlorhydrique étendu.

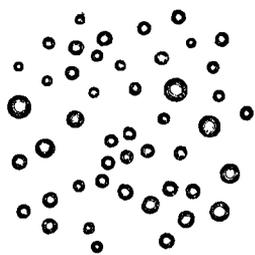


Fig. 21.

Cette silice distillée examinée au microscope se présente sous la forme de petites sphères opalescentes (fig. 21). Lorsque ces sphères sont très petites elles présentent le mouvement brownien. On rencontre aussi des parcelles de silice amorphe. La forme de la silice condensée dépend de la vitesse de refroidissement de sa vapeur. Les sphérules de silice sont surtout abondantes lorsque le refroidissement n'a pas

été trop rapide. Moissan⁽⁴²¹⁾ a également observé la formation de petites sphères de silice dans les produits volatilisés dans les lampes à arc. Elle provient des impuretés des charbons.

La densité de cette silice distillée est de 2,4 (Moissan). Rammelsberg a trouvé pour de la silice sublimée dans un haut fourneau 2,525.

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques des différentes variétés de silice anhydre ne diffèrent point notablement. Il est à remarquer toutefois que les silices les moins denses sont aussi les plus attaquables par les réactifs. Les silices très divisées et notamment la silice distillée sont le plus facilement détruites par les divers agents chimiques.

Les acides, sauf l'acide fluorhydrique, sont sans action sur la silice. Les lessives alcalines, au contraire, l'attaquent facilement. Il en est de même des solutions de carbonates alcalins.

D'après Dufour^(421 a) la silice est réduite par l'hydrogène à une température supérieure à celle du point de fusion du silicium.

Parmi les métalloïdes de la première famille, le fluor seul réagit sur la

15-1097-1896. — ⁽⁴²¹⁾ BERTRAND. B. Soc. Ch. (5)-24-434-1899. — ⁽⁴²⁵⁾ FOOTE. Acad. Philadelph.

silice. Le chlore et le brome donnent cependant en présence du charbon, et à haute température, du chlorure ou du bromure de silicium.

Le soufre ne réagit point sur la silice, toutefois cette dernière est réduite par la vapeur de sulfure de carbone au-dessus de 1000°, avec production de sulfure de silicium.

L'azote se combine au silicium, mais ne paraît pas réagir sur la silice, même en présence du carbone, à une température inférieure à celle où le carbone lui-même réduit la silice. Nous avons vu plus haut l'action du carbone sur la silice et la production possible du silicium dans cette réaction.

En présence du carbone et de certains métaux, la silice est réduite et il se forme des fontes siliciées ou des siliciures définis. Les métaux alcalins et alcalino-terreux, le magnésium et l'aluminium réduisent la silice ⁽⁴²²⁾.

La silice est attaquée par les alcalis et par les carbonates alcalins fondus et fournit des silicates solubles. Les oxydes alcalino-terreux, et, d'une façon générale, les oxydes métalliques donnent par voie sèche de véritables verres. Certains composés oxygénés métalloïdiques ou métalliques s'unissent facilement à l'acide silicique pour donner naissance à un acide mixte; tels sont l'acide tungstique, l'acide molybdique, qui fournissent de nombreux sels cristallisés, dont quelques-uns se prêtent très bien à l'étude cristallographique et ont été utilisés notamment par Wyruboff dans ses recherches sur l'isomorphisme. L'acide silico-tungstique a été préconisé par Bertrand ⁽⁴²¹⁾ comme réactif général des alcaloïdes. La silice se dissout en petite quantité dans les liquides sucrés (Weisberg) ⁽⁴²³⁾.

Combinaisons du silicium avec l'oxygène et l'hydrogène. —

L'anhydride silicique SiO_2 ne s'hydrate pas directement au contact de l'eau, aussi ne connaissons-nous aucun dérivé immédiat de l'hydratation de la silice.

L'action de l'eau, sur un certain nombre de composés binaires du silicium (dérivés halogénés, sulfure, etc.) ou sur les éthers siliciques, ou bien encore la décomposition des silicates et des siliciures métalliques par les acides, donnent cependant naissance à des composés ternaires renfermant du silicium, de l'hydrogène et de l'oxygène.

Quelques-unes de ces combinaisons peuvent être considérées comme des hydrates siliciques, mais certaines d'entre elles (silicon, leucon, acide siliciformique, etc.) pourraient plutôt être envisagées comme des hydrates d'un composé moins oxygéné que la silice; ils possèdent en effet la propriété de s'oxyder lentement au contact de l'eau, en dégageant de l'hydrogène.

Nous ne nous étendrons point ici sur les hydrates siliciques hypothétiques, auxquels on peut rattacher un grand nombre de silicates naturels

Proced. 278-1886 — ⁽⁴²⁰⁾ PULSKY. Jahrbuch. 1163-1847-1848. — ⁽⁴²⁷⁾ ROBERTSON. Chem. N.

ou artificiels, qui présentent un grand intérêt théorique, et qu'il est d'ailleurs facile de concevoir comme résultant de la déshydratation partielle de l'hydrate hypothétique normal $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Si}(\text{OH})_4$ satisfaisant à la tétratomicité du silicium. Nous diviserons les composés du silicium, de l'hydrogène et de l'oxygène en deux groupes, que nous étudierons successivement :

- 1° Hydrates siliciques proprement dits ;
- 2° Composés ternaires moins oxygénés que les hydrates siliciques.

Hydrates siliciques proprement dits. — Nous réunirons ici les *hydrates naturels ou opales*, et les hydrates artificiels.

HYDRATES SILIQUES NATURELS OU OPALES

Les silices hydratées naturelles sont désignées sous le nom d'opale. Ce sont des substances colloïdes qui peuvent renfermer des quantités d'eau très variables. Elles sont translucides ou plus ou moins opaques et constituent de nombreuses variétés dont nous décrirons les principales.

Opale noble. — L'opale noble présente de très belles irisations. Elle est utilisée en joaillerie.

On la rencontre en petits filons ou en nodules dans les trachytes, dans les roches basiques telles que les mélaphyres et les serpentines ^(428 à 451). La dureté de l'opale varie de 5.5 à 6.5. La densité est variable selon la pureté 1.9 à 2.5. Crookes ⁽⁴⁵²⁾ et Behrens ⁽⁴⁵³⁾ ont étudié quelques particularités optiques de l'opale. Comme la plupart des silices hydratées naturelles l'opale est poreuse (Fremy) ⁽⁴⁵⁴⁾.

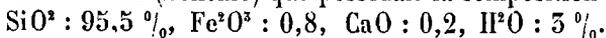
L'eau contenue dans l'opale peut être envisagée comme y existant sous deux formes, l'eau hygroscopique et l'eau de constitution (Fremy) ⁽⁴⁵¹⁾. L'eau hygroscopique est parfois en quantité notable (Church) ⁽⁴⁵⁵⁾. Fremy ⁽⁴⁵⁴⁾ a dosé l'eau dans plusieurs échantillons d'opale noble et aussi dans plusieurs variétés plus communes ; il a obtenu les résultats suivants :

Opale noble du Mexique.	}	6,3 pour 100 d'eau.	
— de l'Amérique méridionale.		8,0	—
— de l'île de Canarie		13,8	—
— de Turin		10,6	—
— de Hongrie		8,1	—
— de Bohême.		6,6	—
— d'origine inconnue		5,6	—

L'opale renferme généralement, outre de la silice hydratée, de petites quantités d'alumine, d'oxyde de fer et de manganèse, parfois des traces de chaux et d'oxydes alcalins ^(456 à 446).

45-95 et 101-1882. — ⁽⁴²⁸⁾ BURKART. Jahresb. 1245-1874. — ⁽⁴²⁹⁾ KUNZ. J. Am. Sc. Sil. (5) 38-72-1889. — ⁽⁴³⁰⁾ RATH. Z. Geol. Gescl. 22-645-1870. — ⁽⁴³¹⁾ ENDLICH. Jahresb. 1150-1870. — ⁽⁴³²⁾ CROOKES. Proc. Roy. Soc. 17-448-1869 ; Ph. Mag. 38-388-1869. — ⁽⁴³³⁾ BEHRENS. Jahresb. 1245-1874. — ⁽⁴³⁴⁾ FREMY. An. Ch. Ph. (5)-38-334-1855. — ⁽⁴³⁵⁾ CHURCH. Chem. Centr.

Hyalite. — L'hyalite est une opale vitreuse transparente, qui se présente parfois sous forme de gouttes. On la trouve le plus souvent dans les fentes des roches basaltiques. Schaffgotsch⁽⁴⁴⁷⁾ a analysé un échantillon d'hyalithe de Waltoch (Bohême) qui possédait la composition suivante :



Opale de feu. — Cette variété, qui provient des conglomérats trachytiques du Mexique, est compacte, vitreuse, translucide et de couleur jaune ou rouge hyacinthe. Elle renferme de 5 à 8 pour 100 d'eau [Forchhammer⁽⁴⁴⁸⁾, Brush⁽⁴⁴⁹⁾, Klaproth⁽⁴⁵⁰⁾].

Opale commune ou semi-opale. — On désigne sous ce nom des silices hydratées plus ou moins colorées et à éclat gras ou résineux. La teneur en silice de ces diverses variétés varie entre 75 et 95 pour 100.

On range parmi les opales communes les sous-variétés suivantes :

Le *silex résinite*, dont les colorations, variant du jaune au rouge, sont attribuées à la présence d'hydrocarbures.

Le *cacholong* est d'un blanc de porcelaine plus ou moins bleuâtre. Il contient 5,47 pour 100 d'eau, d'après Forchhammer⁽⁴⁴⁸⁾.

L'*hydrophane* a la propriété de devenir transparent lorsqu'on la plonge dans l'eau. Le *tabaschir* est une espèce très voisine.

L'hydrophane est blanche ou jaunâtre. Elle est très poreuse et absorbe l'eau en proportions notables⁽⁴⁵⁷⁾. La teneur en eau est assez variable⁽⁴⁵¹⁻⁴⁵⁸⁾.

La *ménilite* se rencontre en rognons concrétionnés. Elle tire son nom de Ménilmontant. On l'a trouvée en effet dans cette partie du sous-sol parisien enclavée dans des masses schisteuses⁽⁴⁵⁹⁻⁴⁶⁰⁾. Elle présente une teinte grisâtre, jaune ou brune. Sa teneur en silice est assez variable^(450 à 461). La ménilite renferme de 7 à 10 pour 100 de magnésie.

Le *silex nectique* est une silice hydratée très légère, flottant sur l'eau.

Le *jaspe opale* est un hydrate silicique ferrugineux.

La *randanite* présente l'aspect de la silice gélatineuse desséchée.

La *geysérite* se rencontre près des sources jaillissantes siliceuses, notamment en Islande. Sa composition est très variable, elle contient de 4 à 10 pour 100 d'eau^(465 à 468).

- Bl. 534-1890. — ⁽⁴⁵⁶⁾ DANA. A. System of Min. 5^e édition, 198. — ⁽⁴⁵⁷⁾ BISCHOFF. Jahresh. 762-1851. — ⁽⁴⁵⁸⁾ SCHNABEL et VON DER MARCK. Jahresh. 5-849-1852. — ⁽⁴⁵⁹⁾ HAUER. Jahresh. 1855. — ⁽⁴⁶⁰⁾ SMITH. Jahresh. 790-1853. — ⁽⁴⁴¹⁾ SHEPARD. J. Am. Sc. Sill. (2)-24-124-790-1857. — ⁽⁴⁴⁵⁾ ROBERTSON. Chem. N. 45-95 et 101-1882. — ⁽⁴⁴⁶⁾ V. RATH. Jahresh. 1279-1870. — ⁽⁴⁴⁸⁾ KLAPROTH. Beitr. 4-156. — ⁽⁴⁴⁰⁾ MASKELYNE et FLIGHT. Chem. N. 22-259-1870. — ⁽⁴⁴⁷⁾ SCHAFFGOTSCH. An. Ph. Chem. Pogg. 68-147-1846. — ⁽⁴⁴⁸⁾ FORCHHAMMER. An. Ph. Chem. Pogg. 35-331-1835. — ⁽⁴⁴⁹⁾ BRUSH. Jahresh. 707-1850. — ⁽⁴⁵⁰⁾ KLAPROTH. Beitr. 2-151; 4-156. — ⁽⁴⁵¹⁾ KISPATIÉ. Jahresh. 1357-1881. — ⁽⁴⁵²⁾ WRIGHTSON. An. Chem. Pharm. Lieb. 54-358-1845. — ⁽⁴⁵³⁾ STUCKE. Rammelsberg Miner. Chem. 134-1860. — ⁽⁴⁵⁴⁾ SCHUSTER. Jahresh. 1211-1878. — ⁽⁴⁵⁵⁾ MALY. J. prakt. Chem. 86-501-1862. — ⁽⁴⁵⁶⁾ ENDLICH. Am. J. Sc. Sill. (3)-6-66-1873. — ⁽⁴⁵⁷⁾ KUNZ. J. Am. Sc. Sill. (3)-34-477-1887. — ⁽⁴⁵⁸⁾ TSCHERMAK. Jahresh. 978-1864. — ⁽⁴⁵⁹⁾ DELARBE et QUINQUET. J. Ph. 31-219-1787. — ⁽⁴⁶⁰⁾ DE SAUSSURE. Théorie de la terre. Paris 2-169-1797. — ⁽⁴⁰¹⁾ DAMOUR. B. Soc. Min. 7-66 et 239-1884. — ⁽⁴⁶²⁾ TERREIL. C. R. 111-126-1890. — ⁽⁴⁶³⁾ KERSTEN. J. Chem. Ph. Schw eig. 66-25-1852. — ⁽⁴⁶⁴⁾ FORCHHAMMER. An. Ph. Chem. Pogg. 35-331-1835. — ⁽⁴⁶⁵⁾ DAMOUR. B. Soc. Géol. (2)-5-

Les bois silicifiés sont en grande partie constitués par de la silice hydratée^(460, 469 et 470).

On rattache encore à l'opale commune les silices provenant des débris d'infusoires et de diatomée, telles que le *tripoli*. De nombreuses analyses ont été faites de ces diverses silices^(471 à 480).

Reproduction des silices hydratées naturelles. — Ebelmen, en étudiant les produits de la décomposition des éthers siliciques par l'eau, a obtenu des hydrates siliciques se rapprochant beaucoup de certaines variétés naturelles.

Les éthers siliciques, en présence de l'eau, sont décomposés avec production d'alcool et de silice gélatineuse d'un aspect comparable à celui de la silice obtenue par la décomposition des silicates par les acides; cependant si la décomposition de l'éther se fait d'une façon lente, par simple contact avec une atmosphère humide, il se forme une masse solide transparente. Au début de la solidification, la matière s'écrase facilement sous le doigt, mais elle se contracte de plus en plus et devient, après deux ou trois mois, compacte et assez dure pour rayer le verre. Sa densité est 1,77. Par la calcination, cette silice perd de l'eau, puis se fendille en se changeant en silice anhydre. Elle se déshydrate aussi par contact prolongé avec l'acide sulfurique. En partant de l'éther silicique, le produit formé a subi une contraction des 9/10 du volume primitif.

Les propriétés physiques de cet hydrate ainsi que son hydratation le rapproche selon Ebelmen du quartz résinite. Il ne possède pas le pouvoir rotatoire (Biot)⁽⁴⁸²⁾.

Une silice hydratée comparable à l'hydrophane a encore été préparée par Ebelmen⁽⁴⁸¹⁾ en exposant à l'air humide le produit encore fortement acide, que l'on obtient à la distillation entre 100 et 160° dans la préparation du silicate éthylique. Il se forme une masse siliceuse, transparente et jaunâtre au début et qui devient tout à fait opaque après quelques mois d'exposition à l'air en perdant de l'acide chlorhydrique. Cette substance happe fortement la langue. Plongée dans l'eau elle devient presque instantanément diaphane, pour reprendre ensuite son opacité par son exposition à l'air.

La production d'hydrophane dans cette expérience est liée à la présence d'un peu de chlorure de silicium dans l'éther silicique. Si l'éther est très peu acide, l'hydrate formé n'est pas complètement opaque. Il possède une demi-transparence et aussi la couleur rougeâtre que donnent

157. — ⁽⁴⁶⁶⁾ BICKEL. An. Chem. Pharm. Lieb. 70-290-1849. — ⁽⁴⁶⁷⁾ MALLET, Ph. Mag. (4)-5-361-1853. — ⁽⁴⁶⁸⁾ LEFFMANN. Chem. N. 43-124-1881. — ⁽⁴⁶⁹⁾ RAMMELSBERG. Min. Chem. 157-1860. — ⁽⁴⁷⁰⁾ SCHMID et SCHLEIDEN. Jahresb. 990-1855. — ⁽⁴⁷¹⁾ SAUERWEIN. Jahresb. 848-1864; Z. anal. Chem. 1020-1855. — ⁽⁴⁷²⁾ WICKE. An. Chem. Pharm. Lieb. 95-292; 96-128-1853. — ⁽⁴⁷³⁾ PHIPSON. Chem. N. 34-108-1876. — ⁽⁴⁷⁴⁾ PATERSON. Chem. N. 35-151-1877. — ⁽⁴⁷⁵⁾ SALVETA. An. Ch. Ph. (3)-24-348-1848. — ⁽⁴⁷⁶⁾ CABELL. Chem. N. 50-219-1884. — ⁽⁴⁷⁷⁾ EDWARDS. Am. J. Sc. Sill. (3)-42-369-1891. — ⁽⁴⁷⁸⁾ MACADAM. Chem. N. 52-253-1885. — ⁽⁴⁷⁹⁾ JOHN. Jahresb. 2239-1886. — ⁽⁴⁸⁰⁾ MACADAM. Chem. Centr. Bl. I-284-1890; II-875-1891. — ⁽⁴⁸¹⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (3)-16-157-1846; C. R. 21-502-1845; 25-854-1847. —

par transmission certaines opales. On obtient encore de l'hydrate silicique compact, sans passer par un éther silicique, en versant du chlorure de silicium dans de l'alcool et abandonnant le liquide à l'air humide.

On peut produire des colorations très variées de ces hydrates siliciques artificiels en additionnant l'éther silicique ou l'alcool de matières colorantes. Le chlorure de cuivre fournit une silice d'un vert émeraude, le chlorure de cobalt un produit rose. Avec le chlorure d'or la silice se colore en jaune topaze, puis sous l'influence de la lumière diffuse, des lamelles d'or se développent dans la masse en lui donnant l'aspect de l'aventurine.

Frémy ⁽⁴⁸³⁾ a obtenu un hydrate silicique à 9,4 pour 100 d'eau, se rapprochant beaucoup par sa composition des opales, en évaporant dans le vide la solution siliceuse que l'on obtient en traitant par l'eau le sulfure de silicium. Cet hydrate est assez dur pour rayer le verre.

Becquerel ⁽⁴⁸⁴⁾ a produit un hydrate silicique d'une dureté semblable dans l'expérience suivante : une solution très étendue de silicate de potasse a été placée avec plusieurs lames de gypse, dans un bocal fermé imparfaitement par un bouchon. L'acide carbonique atmosphérique, pénétrant lentement dans le flacon, a formé du carbonate de potassium, ce dernier, réagissant sur le sulfate de calcium, a donné du sulfate de potassium et du carbonate de calcium cristallisé; en même temps la silice se précipitait en donnant des grains ou des plaques de 5 à 6 centimètres carrés de superficie et d'une dureté suffisante pour rayer le verre. La teneur en eau était de 12 pour 100. Il s'est produit en outre dans cette expérience une petite quantité de quartz.

Les propriétés des silices hydratées provenant de l'action de l'acide carbonique sur les silicates alcalins en solution ont été également étudiées par Maschke ⁽⁴⁸⁵⁾ et par Church ^(485 a). Ces produits se rapprochent des opales naturelles. Gergens ⁽⁴⁸⁶⁾ a observé la formation d'une silice hydratée impure sous forme de tubes capillaires ramifiés, en plaçant un cristal de sulfate de fer ou d'autres sels métalliques dans une solution de silicate de sodium.

L'hydrophane a encore été reproduite par Langlois ⁽⁴⁸⁷⁾ en faisant arriver de la vapeur de chlorure de silicium dans un vase de verre où l'on entretient constamment de l'air humide. A cet effet, le tube abducteur amenant le chlorure de silicium est ajusté à un entonnoir renversé reposant légèrement à la surface d'une nappe d'eau. Il se dépose sur les parois de l'entonnoir de la silice compacte qui possède les propriétés de l'hydrophane. Elle contient 11,68 pour 100 d'eau.

En 1864, Becquerel ⁽⁴⁸⁸⁾ fit une nouvelle série d'expériences sur la formation d'hydrates siliciques par électrolyse. Il obtint ainsi des produits

⁽⁴⁸²⁾ Biot. C. R. **21**-503-1845. — ⁽⁴⁸³⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (3)-**38**-318-1855. — ⁽⁴⁸⁴⁾ BECQUEREL. C. R. **36**-210-1855. — ⁽⁴⁸⁵⁾ MASCHKE. Z. Geol. Gesel. **7**-458-1855; J. prakt. Chem. **58**-253-1855. — ^(485 a) CHURCH. Ph. Mag. (4)-**23**-95-1862. — ⁽⁴⁸⁶⁾ GERGENS. Jahrb. Min. 801-1858. — ⁽⁴⁸⁷⁾ LANGLOIS. An. Ch. Ph. (3)-**52**-351-1858. — ⁽⁴⁸⁸⁾ BECQUEREL. C. R. **53**-1196-1861; **67**-1081-

renfermant environ 15 pour 100 d'eau, ayant les propriétés de l'hydrophane. Citons aussi les expériences de Cross sur l'électrolyse de l'acide hydrofluosilicique ou du silicate de sodium.

Des silices hydratées très dures, ayant les propriétés de l'hydrophane, ont été préparées par Monier ⁽⁴⁹⁰⁾ en faisant agir une solution étendue d'acide oxalique sur une solution concentrée de silicate de sodium. La première solution était versée lentement à la surface de la seconde en évitant leur mélange.

Stanislas Meunier ⁽⁴⁹¹⁾ a décrit une variété de silice hydratée artificielle contenant 5,69 pour 100 d'eau. Cette silice a été obtenue en plaçant dans une solution de silicate de sodium un vase poreux de pile électrique rempli d'acide sulfurique fumant de Nordhausen. Après 48 heures le silicate alcalin est remplacé par une matière grenue hyaline, incolore et fragile. La matière est purifiée par l'ébullition dans de l'acide sulfurique ordinaire puis par l'action d'un courant d'hydrogène à 110°. Cette silice n'est pas homogène; elle présente des parties opaques et des parties hyalines et transparentes, ces dernières agissant sur la lumière polarisée. Ce savant rapproche ces caractères de ceux de l'opale de Pont-du-Château.

HYDRATES SILICIQUES ARTIFICIELS

Outre les hydrates siliciques préparés dans le laboratoire dans le but de reproduire les diverses variétés de silice, on connaît un certain nombre d'hydrates dont les teneurs en eau sont très variables et les propriétés physiques mal définies. Ce sont des acides faibles.

Le premier hydrate silicique, correspondant à l'acide orthocarbonique, doit avoir pour formule $\text{SiO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$, soit $\text{Si}(\text{OH})^4$. Ce composé est décrit par Norton et Roth ⁽⁴⁹²⁾ comme une masse blanche amorphe qu'ils obtiennent en essorant, après lavage à l'éther ou à la benzine, la gelée qui se forme dans la décomposition du fluorure de silicium par l'eau.

Le produit qui résulte de la déshydratation par évaporation à basse température, dans le vide et en présence de l'acide sulfurique, de la solution d'acide silicique de dialyse, est une masse transparente, vitreuse, brillante, renfermant, d'après Graham ⁽⁴⁹³⁾ 21,99 pour 100 d'eau. L'hydrate $\text{SiO}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ exigerait 23 pour 100. Il correspond donc sensiblement à l'acide métasilicique $\text{SiO}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

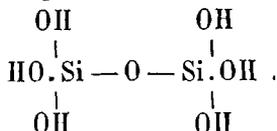
Un composé analogue a été également obtenu par Ebelmen ⁽⁴⁸¹⁾. D'après Rammelsberg ⁽⁴⁹⁴⁾, la silice précipitée des silicates alcalins par les acides renferme une proportion d'eau variant de 13 à 56 pour 100, cependant les proportions les plus fréquemment observées sont voisines de 25 et 16 pour 100. Dans le premier cas, on aurait l'hydrate $\text{SiO}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, dans le second $3\text{SiO}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

1868. — ⁽⁴⁸⁹⁾ CROTH. Z. Kryst. 7-502-1883. — ⁽⁴⁹⁰⁾ MONIER. C. R. 85-1053-1877; 86-1518-1878. — ⁽⁴⁹¹⁾ STANISLAS MEUNIER. C. R. 112-953-1891. — ⁽⁴⁹²⁾ NORTON et ROTH. Am. J. Soc. 18-832-1897. — ⁽⁴⁹³⁾ GRAHAM. An. Ch. Ph. (3)-65-170-1862; (4)-3-421-1864; Phil. Trans. 185-

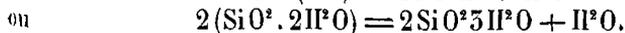
Ce deuxième composé a été également obtenu par Doveri⁽⁴⁹⁵⁾ dans la décomposition du fluorure de silicium par l'eau, et par Frémy⁽⁴⁹⁷⁾, dans cette même réaction et aussi dans la précipitation des silicates alcalins par l'acide carbonique.

Selon Lunge et Millberg⁽⁴⁹⁶⁾, la silice hydratée, résultant de l'action de l'eau sur le fluorure de silicium desséché dans l'air et sur l'acide sulfurique concentré, contient la quantité d'eau exigée par l'hydrate $5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A 100° , il y a perte d'eau et la teneur correspond alors au composé $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A 200° , la quantité d'eau retenue conduit à la formule $5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et, à 500° , à $9\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Au rouge, la silice devient complètement anhydre.

Un grand nombre d'autres hydrates ont été signalés⁽⁴⁹⁷⁻⁵¹¹⁾; mais, dans la plupart des cas, il est difficile de les considérer comme des composés définis. On conçoit cependant qu'il puisse exister de nombreux hydrates siliciques, provenant de la déshydratation de plusieurs molécules d'acide orthosilicique, tels, par exemple, l'hydrate silicique, hexabasique : $\text{Si}^2\text{O}^7\text{H}^6$



que l'on peut considérer comme résultant du départ d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acide orthosilicique :



Cette élimination d'eau, s'effectuant sur un plus grand nombre de molécules d'acide silicique, conduit à supposer l'existence de toute une série d'acides polysiliciques, auxquels correspondraient certains des nombreux hydrates siliciques décrits; d'autre part, ils peuvent être envisagés comme les acides desquels dérivent les nombreux silicates naturels et artificiels.

A part un composé obtenu par Doveri⁽⁴⁹⁵⁾ par l'évaporation, dans le vide, de la solution chlorhydrique de silice, et qui se présentait sous forme de cristaux en aiguilles, très minces, réunies en houppes ou en étoiles, correspondant à l'hydrate à 10 pour 100 d'eau, on ne connaît aucun hydrate silicique cristallisé, défini.

1861. — ⁽⁴⁹⁴⁾ RAMMELBERG. Ber. Chem. Gesell. **5**-1006-1872. — ⁽⁴⁹⁵⁾ DOVERI. An. Ch. Ph. **15**-21-46-1847. — ⁽⁴⁹⁶⁾ LUNGE et MILLBERG. Z. angew. Chem. **10**-425-1897. — ^(496 a) VAN DERMELEN. Ber. Chem. Gesell. **11**-2232-1878; J. prakt. Chem. (2)-**23**-328-1881. — ⁽⁴⁹⁷⁾ BUTZREAU. Chem. Centr. Bl. **2**-759-1901. — ⁽⁴⁹⁸⁾ MELDRUM. Chem. N. **78**-255-1898. — ⁽⁴⁹⁹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **108**-22-1859. — ⁽⁵⁰⁰⁾ MERZ. J. prakt. Chem. **99**-177-1866. — ⁽⁵⁰¹⁾ FUCHS. An. Chem. Pharm. Lieb. **82**-119-1852. — ⁽⁵⁰²⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (3)-**38**-317 et 355-1853. — ⁽⁵⁰³⁾ PLESSY. C. R. **41**-599-1855. — ⁽⁵⁰⁴⁾ HANNAY. Z. Kryst. **1**-518-1877. — ⁽⁵⁰⁵⁾ GOTTLIEB. J. prakt. Chem. (2)-**6**-185-1872. — ⁽⁵⁰⁷⁾ ULLIK. Ber. Chem. Gesell. **11**-2124-1878. — ⁽⁵⁰⁸⁾ VOGEL. Jahrb. **295**-1870. — ⁽⁵⁰⁹⁾ FAMINTZIN. Jahrb. **1425**-1884. — ⁽⁵¹⁰⁾ KÜHN. J. prakt. Chem. **59**-1-1853. — ^(510 a) JORDIS. Z. anorg. Chem. **34**-455-1905. — ⁽⁵¹¹⁾ STRUCKMANN. Jahrb. **363**-1855; An. Chem. Pharm. Lieb. **94**-537-1855. —

Propriétés. — La silice hydratée insoluble a une densité généralement voisine de 1,9 après dessiccation à l'air. Elle est douée parfois d'une certaine dureté, et peut rayer le verre. Sous l'influence d'une dessiccation plus ou moins rapide, son aspect diffère. Il est difficile de définir d'une façon rigoureuse les propriétés des hydrates siliciques. Ces propriétés pouvant différer avec leur mode de formation et leur état d'hydratation.

La solubilité dans l'eau et dans les acides est très variable.

Selon Graham⁽⁴⁹³⁾, « la gelée d'acide silicique, au moment de sa préparation, peut contenir plus ou moins d'eau combinée et paraît être soluble en raison de son degré d'hydratation. Une gelée, contenant 1 pour 100 d'acide silicique, donne, avec l'eau froide, une solution contenant environ 1 partie d'acide silicique pour 5000 parties d'eau; une gelée, contenant 5 pour 100 d'acide silicique, fournit une solution contenant à peu près 1 partie d'acide pour 10 000 parties d'eau. Une gelée moins hydratée est encore moins soluble; enfin la gelée rendue anhydre se présente sous forme de masses blanches gommeuses qui paraissent absolument insolubles comme la poudre légère d'acide silicique qu'on obtient en desséchant une gelée chargée de sels dans une analyse ordinaire d'un silicate. »

D'après Doveri⁽⁴⁹⁶⁾, la silice provenant de l'action de l'eau sur le fluorure de silicium ne se dissout pas sensiblement dans l'eau.

La solubilité dans les acides est également très variable, mais toujours faible, sauf dans l'acide fluorhydrique qui réagit énergiquement sur tous les hydrates siliciques.

Les lessives alcalines et les solutions de carbonates alcalins dissolvent la silice gélatineuse, toutefois les carbonates alcalins n'agissent qu'à chaud.

Hydrate silicique soluble. — **Préparation.** — Graham⁽⁵²⁵⁾ a indiqué un procédé permettant de préparer une solution limpide d'hydrate silicique pur, qui consiste à soumettre à la dialyse le liquide que l'on obtient en versant du silicate de sodium, dans un excès d'acide chlorhydrique étendu. Cette solution, qui renferme de la silice hydratée, du chlorure de sodium et de l'acide chlorhydrique, est placée dans un dialyseur. Après 4 jours de dialyse, elle n'est plus troublée par le nitrate d'argent, et ne renferme que de la silice hydratée soluble. On peut la concentrer notablement sans altération.

D'après Church⁽⁵²⁴⁾, la dialyse est plus facile si la silice a été précipitée par l'acide chlorhydrique; que lorsque l'on emploie l'acide sulfurique.

(512) FUCHS. An. Chem. Pharm. Lieb. 82-119-1852. — (513) LUDWIG. Jahrb. 365-1855. —

(514) H. DE VRIES. Jahrb. 144-1884. — (515) MASCHKE. Z. Geol. Gesel. 7-458-1855. —

(516) CHURCH. J. Chem. Soc. 15-107-1862. — (517) LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 94-

575-1855. — (518) PRIBRAM. Jahrb. 193-1865. — (519) SOUHAÏ. Jahrb. 229-1872. —

(520) WITTSTEIN. Jahrb. 193-1866. — (521) PETZOLD. Jahrb. 351-1853. — (522) VERDELL

et RIESLER. C. R. 35-95-1852. — (523) GRAHAM. An. Ch. Ph. (3)-65-169-1862; (4)-3-121-

Nous citerons encore parmi les différents procédés (⁵²⁵ à ⁵²⁸) qui ont été indiqués pour préparer la silice soluble :

1° La précipitation du chlorure cuivrique par le silicate de potassium, qui donne un silicate de cuivre. La décomposition de ce silicate redissous dans l'acide chlorhydrique, par l'hydrogène sulfuré, et enfin l'élimination de l'hydrogène sulfuré par l'ébullition donnent une solution de silice. Cette solution renferme de l'acide chlorhydrique (Doveri) (⁵²⁵).

2° Décomposition de l'éther silicique par l'eau (Grimaux) (⁵²⁶). On fait bouillir 8 grammes de cet éther au réfrigérant ascendant avec 200 grammes d'eau et on concentre la liqueur aux trois quarts pour chasser l'alcool méthylique. Cette solution, qui renferme 2,26 pour 100 de silice anhydre, est très stable.

Selon Rauter (^{526 a}), l'acide silicique colloïdal n'est pas un acide pur, mais une combinaison d'une très faible quantité de matière distincte avec une grande quantité d'acide silicique.

Propriétés. — La solution d'hydrate silicique est transparente et parfaitement limpide. Elle n'est nullement visqueuse, alors même qu'elle renferme 14 pour 100 de silice; toutefois, elle se transforme lentement en une gelée dure, transparente, incolore ou légèrement opaline, insoluble dans l'eau. Plus la dialyse a été prolongée, plus la liqueur est pure et plus elle est stable.

La vitesse de coagulation croît avec la concentration et la température (W. Flemming) (^{525 a}).

Les acides sont, en général, sans action sur cette solution de silice; cependant l'acide carbonique en produit rapidement la coagulation. Les solutions de carbonates alcalins ou alcalino-terreux, à 1/10 000, amènent également la coagulation en quelques minutes; les alcalis en solution étendue ou l'ammoniaque sont, au contraire, sans action immédiate (Graham) (⁵²⁵). La solution, préparée par la décomposition de l'éther silicique par l'eau, n'est pas coagulée par l'acide carbonique, ni à froid ni à chaud (Grimaux) (⁵²⁶).

Le carbonate de calcium solide précipite de la silice pure à sa surface, sans pénétration visible, le précipité forme une sorte de vernis tendant à s'écailler pendant la dessiccation (Graham) (⁵²⁵).

Le point d'ébullition de la solution aqueuse de silice est faiblement abaissé (Sabanejeff) (⁵²⁹). La solution d'acide silicique présente une réaction acide. La réaction acide de 100 parties de silice soluble est neutralisée par 1,85 de potasse et par une proportion équivalente d'ammoniaque ou de soude. Graham désigne ces sels sous le nom de coli-silicates. Ils sont solubles dans l'eau, et leur solution est plus stable que celle de l'acide silicique; mais ils sont coagulés après quelques minutes par l'acide carbonique et par les carbonates alcalins. La silice soluble préci-

1864; Phil. Trans. 185-1861. — (^{525 a}) W. FLEMING. Z. ph. Chem. 41-427-1902. — (⁵²⁶) GRIMAUX. Chem. N. 5-95-1862; J. Chem. Soc. 15-107-1862. — (^{526 a}) BRUNI et PAPPADA. Gazzet. ch. ital. 31-244-1901. — (^{526 b}) PAPPADA. Gazzet. chim. ital. 35-78-1905. —

pité l'eau de chaux. Le précipité gélatineux obtenu ne paraît pas être un composé défini; il renferme environ 6 pour 100 de base (Graham)⁽⁵²⁵⁾.

La solution de silice à 2,6 pour 100 est coagulée à chaud par le chlorure de sodium et le sulfate de potassium. Le coagulum est très volumineux et forme une masse gélatineuse transparente (Grimaux)⁽⁵²⁶⁾. Une solution colloïdale de silice précipite par quelques gouttes de solution de phosphate disodique sans aucun changement thermique (Bruni et Pappada)^(524 a). Des expériences beaucoup plus récentes ont été faites sur la coagulation de la silice par Pappada^(524 b).

L'alcool et le sucre, même en grande quantité, ne précipitent pas la silice, mais une solution de gélatine fournit un précipité blanc, insoluble dans l'eau, qui contient environ 100 de silice pour 92 de gélatine.

En étudiant l'action de l'alcool et de quelques autres liquides, tels que la glycérine sur l'acide silicique soluble, Graham⁽⁵²³⁾ a reconnu la formation de combinaisons de ces différents composés avec la silice par élimination d'eau. Il décrit ainsi la formation de ces composés :

« On obtient un composé liquide d'alcool avec l'acide silicique en ajoutant de l'alcool à de l'acide silicique aqueux, en employant ensuite des moyens convenables pour éliminer l'eau du mélange. A cet effet, on peut placer le mélange renfermé dans une capsule au-dessus de carbonate de potasse sec ou de chaux vive, sous le récipient d'une machine pneumatique, ou bien on peut suspendre, dans un vase rempli d'alcool, un sac dialyseur de papier parchemin contenant le mélange d'alcool, d'eau et d'acide silicique : l'eau se diffuse en laissant dans le sac un liquide composé uniquement de l'alcool et de l'acide silicique. Une précaution à prendre, c'est de ne pas laisser la proportion d'acide silicique dépasser 1 pour 100 de la solution alcoolique, autrement il pourrait se gélatiniser pendant l'expérience. S'il n'est permis de distinguer les hydrates liquide et gélatineux d'acide silicique par les termes de formation irrégulière : *hydrosol* et *hydrogel* d'acide silicique, les deux substances alcooliques correspondantes, qui viennent d'être mentionnées, pourront être désignées comme l'*alcosol* et l'*alco gel* de l'acide silicique. »

L'alcosol de l'acide silicique renfermant 1 pour 100 de ce dernier corps est un liquide incolore non précipitable par l'eau ou les solutions salines. On peut le faire bouillir sans altération, mais il se prend en gelée par la concentration.

L'*alco gel* est un solide qui s'obtient facilement en plaçant des masses d'acide silicique à 8 pour 100 de silice anhydre dans l'alcool absolu et en renouvelant ce dernier liquide jusqu'à ce que l'eau de l'hydrogel soit remplacée par l'alcool. C'est un corps faiblement opalin ayant à peu près

(525) DOVERI. An. Ch. Ph. (3)-21-40-1847. — (525 a) LUBRAWIN. Ber. Chem. Gesell. 22-727-1889. — (526) GRIMAUX. C. R. 98-1434-1485-1540-1884. — (526 a) KANTER. B. Soc. Ch. (3)-29-478-1905. — (527) KÜHN. J. prakt. Chem. 59-1-1853. — (528) KÜHNE. Chem. Centr. Bl. 2-251-1890. — (529) SATANEJEFF. Chem. Centr. Bl. 1-11-1891. — (530) BUFF et WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 104-94-1857. — (531) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 104-374-1857. — (532) GEUTHNER.

l'apparence de la silice gélatineuse. Sa composition, selon Graham, est la suivante :

Alcool.	88,15
Eau.	0,23
Acide silicique.	11,64
	<hr/>
	100,00

Sous l'action de l'eau l'alcool se décompose peu à peu et il se reproduit l'hydrogel.

La glycérine fournit un *glycérogel* et un *glycérosol*. Le glycérogel se forme lorsque l'on fait bouillir la silice hydratée dans la glycérine ; il est à peine visible dans le liquide. Le glycérogel, préparé avec un hydrate à 9,35 pour 100 d'acide silicique, présente la composition suivante :

Glycérine.	87,44
Eau.	3,76
Acide silicique.	8,95

Avec l'acide sulfurique, on obtient un *sulfogel*. On traite l'hydrogel par de l'acide sulfurique étendu de deux ou trois fois son volume d'eau, et ensuite *par des acides de plus en plus concentrés*. Le sulfogel est un peu moins volumineux que l'hydrogel qui lui a donné naissance, il est transparent et incolore. Les dernières traces d'acide sulfurique qu'il conserve, quand on le chauffe, ne peuvent être éliminées complètement qu'à une température bien supérieure à celle de l'ébullition de l'acide sulfurique.

Des gélées analogues dans lesquelles l'eau a été remplacée par d'autres liquides tels que l'acide nitrique, l'acide acétique, l'acide formique, ont été préparées par Graham.

Thermochimie. — La chaleur de formation de la silice hydratée, en partant du silicium amorphe, est de 184^{cal} ,5, et en partant du silicium cristallisé $+ 179^{\text{cal}}$,6 (Berthelot).

Composés ternaires moins oxygénés que les hydrates siliciques. — Ce groupe de composés peut être caractérisé par ce fait que l'eau exerce sur eux une action décomposante lente, donnant lieu à un dégagement d'hydrogène.

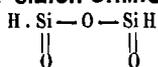
Buff et Wöhler^(530 et 531) ont les premiers observé la formation de quelques-uns de ces corps, dans la décomposition par l'eau du silicichloroforme et aussi dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de calcium.

Genther⁽⁵³²⁾ a obtenu des substances semblables dans l'action des acides sur quelques siliciures métalliques. Friedel et Ladenburg⁽⁵³³⁾, reprenant l'étude de l'action de l'eau sur le silicichloroforme et sur quelques halogénés du silicium, ont pu préparer deux composés ternaires

J. prakt. Chem. 95-424-1865. — (533) FRIEDEL et LADENBURG. C. R. 64-359-1867; An. Chem.

définis, auxquels ils ont donné les noms d'anhydride siliciformique et d'hydrate silicioxalique.

ANHYDRIDE SILICIFORMIQUE $\text{Si}^2\text{H}^2\text{O}^3$



Préparation. — L'action de l'eau, à basse température, sur le silicichloroforme avait fourni à Buff et Wöhler un composé ternaire auquel ils avaient assigné la formule $\text{Si}^2\text{O}^3 + 2\text{H}\text{O}$ ($\text{Si} = 21$).

Friedel et Ladenburg ont obtenu ce composé de la façon suivante :

« Du silicichloroforme bouillant entre 34° et 37° a été distillé lentement dans de l'eau refroidie à 0° . Le tube abducteur était terminé par un entonnoir afin d'éviter qu'il ne fût obstrué par la formation du composé solide. Dès que les premières bulles ont traversé l'eau, il s'est formé un corps blanc insoluble qui a été rapidement séparé à l'aide d'un filtre, lavé à l'eau glacée, exprimé entre des doubles de papier Joseph, puis séché dans le vide sur l'acide sulfurique. Après ces opérations, il a pu être séché à 150° sans décomposition. »

La réaction qui donne naissance à ce composé peut être exprimée ainsi : $2\text{SiHCl}^3 + 3\text{H}^2\text{O} = \text{Si}^2\text{O}^3\text{H}^2 + 6\text{HCl}$.

Propriétés. — Ce composé constitue une poudre blanche qui se conserve bien à l'état sec ; mais qui se décompose au contact de l'eau suivant l'équation : $\text{Si}^2\text{O}^3\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{SiO}^2 + \text{H}^4$.

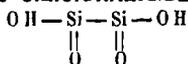
Cette décomposition est facilitée par l'action des bases alcalines ou des carbonates alcalins.

Parmi les acides, l'acide fluorhydrique est le seul qui dissolve ce composé, il se dégage de l'hydrogène.

Chauffé à l'air, il s'oxyde avec incandescence en lançant de brillantes étincelles.

En présence de l'eau, il se comporte comme réducteur vis-à-vis de certaines solutions métalliques. Il réduit, par exemple, les sels cuivriques et ferriques, les sels de mercure. Il est sans action sur l'acide chromique^(530 et 534).

HYDRATE SILICIOXALIQUE $\text{Si}^2\text{O}^4\text{H}^2$

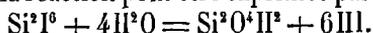


Préparation. — Ce composé, découvert par Friedel et Ladenburg⁽⁵³⁵⁾, prend naissance dans l'action de l'eau sur les dérivés halogénés du silicium.

Si l'on traite, par exemple, le sesquiodure ou le sesquibromure de silicium

Pharm. Lieb. **143-118-1867**; B. Soc. Ch. (2)-7-322-1867; An. Chem. Pharm. Lieb. **203-230-1880**. — (534) GATTERMANN, Ber. Chem. Gesell. **22-192-1889**; GATTERMANN et WEINIG, Ber.

cium Si^2Br^0 par l'eau glacée, on obtient une matière blanche qui, lavée avec de l'eau maintenue à 0° , et ensuite desséchée à 100° , correspond à la formule ci-dessus. La réaction peut être exprimée par l'équation suivante :



Troost et Hautefeuille⁽⁵³⁵⁾ l'ont obtenu dans l'action de l'eau sur le sesquichlorure de silicium.

Propriétés. — L'hydrate silicioxalique est une masse blanche amorphe.

Ce corps se décompose lentement au contact des bases en dégageant de l'hydrogène et il possède des propriétés réductrices.



A la température ordinaire, le chlorure d'or est décomposé, ainsi que le permanganate de potassium et l'acide chromique (Troost et Hautefeuille)⁽⁵³⁵⁾.

SILICON

Propriétés. — Ce composé, qui d'après Wöhler⁽⁵³⁶⁾, se rapprocherait de l'une ou l'autre des formules $\text{Si}^4\text{O}^2\text{H}^6$ ou $\text{Si}^4\text{O}^2\text{H}^8$, se produit notamment dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de calcium.

« Pour le préparer, on opère de la manière suivante. Du siliciure de calcium concassé ou délité par l'action de l'eau est traité par l'acide chlorhydrique dans un vase plongeant dans l'eau froide. Il se dégage aussitôt de l'hydrogène, et le siliciure de calcium est converti peu à peu en silicium. On abandonne la masse pendant plusieurs heures, dans un endroit obscur, en agitant jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé. On l'étend ensuite de six à huit fois son volume d'eau; puis on filtre à l'abri de la lumière, on comprime le filtre et on dessèche le silicium sous la machine pneumatique, dont on recouvre la cloche avec une étoffe noire. »

Propriétés. — Le silicium est de couleur jaune orange foncé et est formé par de petites lamelles jaunes transparentes qui semblent constituer des pseudomorphoses du siliciure de calcium. On ne lui connaît pas de dissolvant.

Chauffé à l'air, il fonce en couleur, puis brûle en lançant des étincelles. Il ne s'altère point dans l'obscurité, même lorsqu'il est humide; mais, à la lumière, il blanchit en dégageant de l'hydrogène. Sous l'influence des alcalis, il se décompose en dégageant de l'hydrogène et en donnant des silicates.

Les acides azotique et sulfurique ne l'attaquent pas, mais l'acide fluorhydrique le dissout.

Le silicium jouit de propriétés réductrices énergiques.

Chem. Gesell. 27-1943-1894. — (535) TROOST et HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (5)-7-465-1876. — (536) WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 127-257-1865; An. Ch. Ph. (3)-69-224-1865. — (537) FRIEDEL et LADENBURG. An. Chem. Pharm. Lieb. 147-561-1868; B. Soc. Ch. (2)-16-244-

LEUCON

Wöhler⁽¹⁾ désigne sous ce nom la substance blanche dans laquelle se convertit le silicium sous l'influence de la lumière et de l'eau.

Le leucon conserve la forme des lamelles de silicium, et est parfaitement incolore. Ses propriétés chimiques sont d'ailleurs très voisines.

En soumettant le silicium de calcium à l'action des autres acides minéraux, tels que l'acide sulfureux, l'acide sélénieux, Wöhler a obtenu des composés identiques renfermant du soufre ou du sélénium.

L'étude de ces différents corps qui touche à l'un des points les plus obscurs de l'histoire du silicium, la connaissance de combinaisons moins oxygénées que la silice, est encore fort incomplète et présente d'ailleurs d'assez grandes difficultés, en raison de l'instabilité des composés que l'on obtient. Il semble exister une grande analogie entre le silicium et le leucon et les produits décrits par MM. Friedel et Ladenburg.

Combinaisons du silicium avec l'oxygène et le chlore. — L'oxygène, comme nous l'avons indiqué, peut réagir sur la vapeur de chlorure de silicium pour donner un mélange d'oxychlorures parmi lesquels l'oxychlorure Si^2OCl^6 , qui a été découvert par Friedel et Ladenburg⁽⁵³⁷⁾, est le mieux connu.

D'autres composés ont été signalés par Troost et Hautefeuille⁽⁵³⁸⁾. Friedel a reconnu que quelques-uns de ces oxychlorures paraissaient être des mélanges.

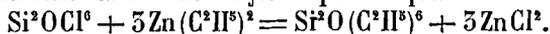
Oxychlorure de silicium Si^2OCl^6 . — C'est le premier oxychlorure connu ; il fut préparé en 1868 par Friedel et Ladenburg⁽⁵³⁷⁾.

Préparation. — On l'obtient en faisant passer un mélange d'air et de tétrachlorure de silicium, à travers un tube de porcelaine chauffé dans un four à vent à la température du rouge blanc. On fait passer le produit condensé plusieurs fois dans l'appareil et ensuite on le rectifie. On recueille les portions bouillant de 137° à 138° . Cet oxychlorure se produit encore par l'action d'un mélange de chlore et d'oxygène sur le silicium cristallisé (Troost et Hautefeuille)⁽⁵³⁸⁾, à une température ne dépassant pas 800° .

Propriétés. — Liquide limpide, bouillant vers 137° à 138° , fumant à l'air.

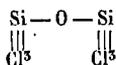
Densité de vapeur trouvée : 10,05, calculée : 9,86.

Il est décomposable par l'eau avec formation de silice et d'acide chlorhydrique, il attaque l'alcool absolu en donnant le corps $\text{Si}^2\text{O}(\text{OC}^2\text{H}^5)^6$, il réagit également sur le zinc éthyle d'après l'équation :



1871. — (538) TROOST et HAUTEFEUILLE. B. Soc. Ch. (2) 13-213-1870 ; 35-360-1881. —

La constitution de cet oxychlorure peut être représentée par le schéma suivant :



Combinaisons du silicium avec le soufre. — Le silicium, en se combinant directement au soufre à haute température, donne un sulfure de formule SiS^2 comparable à celle de la silice. Colson⁽⁵³⁹⁾ a admis la formation d'un sous-sulfure SiS dans l'action du sulfure de carbone sur le silicium. D'après Sabatier⁽⁵⁴⁰⁾, ce sous-sulfure existerait bien ; mais, dans le cas signalé par Colson, il se serait produit un mélange de silicium et de sulfure SiS^2 . Ce dernier corps est le seul sulfure que nous ayons à décrire. Signalons cependant un composé ternaire hydrogéné, comparable au silicium dont Wöhler⁽⁵⁴¹⁾ a indiqué la formation dans l'action d'une solution aqueuse d'anhydride sulfureux et de gaz chlorhydrique sur le silicium de calcium.

SULFURE DE SILICIUM $\text{SiS}^2 = 92,52$ (Si : 30,60 ; S : 69,31)

Historique. — Le sulfure de silicium a été obtenu, pour la première fois, par Berzélius⁽⁵⁴²⁾ dans l'action du soufre sur le silicium. Il a été ensuite préparé et étudié par Frémy⁽⁵⁴³⁾, Is. Pierre⁽⁵⁴⁴⁾, puis par Sabatier⁽⁵⁴⁵⁾.

Préparation. — 1° *Par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le silicium cristallisé.* — Sabatier⁽⁵⁴⁵⁾ a préparé le sulfure de silicium au moyen de cette réaction. Un courant d'hydrogène sulfuré réagit au rouge sur le silicium cristallisé, en donnant du sulfure de silicium, sous forme de longues aiguilles soyeuses se déposant dans les parties froides de l'appareil.

2° *Par l'action du sulfure de carbone sur la silice mélangée de charbon.* — C'est le procédé qui a été indiqué par Frémy⁽⁵⁴³⁾. On fait un mélange intime de noir de fumée et de silice précipitée, on ajoute un peu d'huile de manière à obtenir une pâte, permettant de façonner des boulettes que l'on calcine ensuite au rouge. Ces boulettes sont introduites dans un tube de porcelaine, que l'on dispose dans un four à réverbère. On chauffe à la plus haute température possible et l'on fait lentement arriver des vapeurs de sulfure de carbone.

Il se produit du sulfure de silicium SiS^2 qui se condense dans la partie froide du tube en belles aiguilles soyeuses blanches. Il est nécessaire, pour avoir un produit pur, d'employer du sulfure de carbone bien sec.

La formation du sulfure de silicium a été observée par Isidore Pierre⁽⁵⁴⁴⁾ dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de silicium. Récem-

⁽⁵³⁹⁾ COLSON. B. Soc. Ch. (2)-38-56-1882. — ⁽⁵⁴⁰⁾ SABATIER. B. Soc. Ch. (2)-38-153-1882. —

ment, Hempel et Haasy⁽⁵⁴⁶⁾ ont appliqué à la préparation du sulfure de silicium l'action du soufre sur le silicium amorphe.

Propriétés. — Le sulfure de silicium forme de longues aiguilles soyeuses blanches ressemblant à l'amiante. On doit le conserver dans des tubes de verre scellés à la lampe, car il est très rapidement décomposé par l'air humide.

Sous l'action d'une température élevée, le sulfure de silicium se volatilise. Dans la réaction de l'hydrogène sulfuré sur le silicium, Sabatier a observé la production d'une matière brune paraissant formée d'un mélange de sulfure de silicium et de silicium, et, en outre, il s'est déposé du silicium cristallisé en longues aiguilles sur les parois du tube. On peut expliquer ces faits, en admettant, qu'à haute température, le sulfure de silicium donne un sous-sulfure volatil, qui se détruit à une température plus basse, en donnant du silicium et le sulfure SiS^2 .

Lors de la décomposition du sulfure de silicium par l'air, il se produit une silice anhydre qui présente le même aspect cristallin que le sulfure de silicium. Cette silice anhydre est soluble dans une solution étendue de potasse, elle possède sensiblement les mêmes propriétés que celle que l'on obtient en calcinant, au rouge, l'hydrate silicique résultant de l'action de l'eau sur le fluorure de silicium (Frémy)⁽⁵⁴⁵⁾.

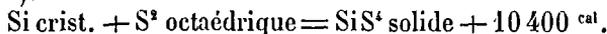
La vapeur d'eau, réagissant à haute température, sur le sulfure de silicium, donne également une silice d'apparence cristalline, ayant conservé la forme du sulfure.

Le sulfure de silicium pur, projeté dans l'eau, produit une vive effervescence. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré et la silice formée reste en solution. Cette eau siliceuse présente quelquefois, selon Frémy⁽⁵⁴⁵⁾, une grande stabilité, elle peut être conservée pendant des mois entiers lorsqu'elle est étendue, mais elle se coagule par concentration. Par évaporation dans le vide, elle laisse un résidu vitreux et transparent. Cette solution possède donc les propriétés de la silice colloïdale.

Cette action sur l'eau du sulfure de silicium avec production d'hydrogène sulfuré et de silice soluble présente, d'après Frémy, une grande importance au point de vue géologique. Elle permettrait d'expliquer la production de certaines incrustations de silice et la présence de ce corps dans les eaux minérales, et aussi la formation des eaux sulfureuses naturelles.

L'alcool et l'éther réagissent sur le sulfure de silicium à la température ordinaire.

La chaleur de formation du sulfure de silicium a été déterminée par Sabatier⁽⁵⁴⁷⁾.



(544) WÖHLER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **127**-257-1865. — (545) BERZÉLIUS. *An. Ph. Chem. Pogg.* **1**-169-1824. — (546) FRÉMY. *An. Ch. Ph.* (3)-**38**-314-1855. — (547) ISIDORE PIERRE. *An. Ch. Ph.* (5)-**24**-300-1848. — (548) SABATIER. *C. R.* **90**-819-1880. — (549) HEMPEL et HAASY. *Z. anorg. Chem.* **23**-52-1900. — (550) SABATIER. *An. Ch. Ph.* (5)-**22**-95-1881. — (551) ISIDORE PIERRE. *An. Ch.*

Chlorosulfure de silicium $\text{Si}^2\text{Cl}^2\text{S}^2$. — Ce composé a été découvert par Besson⁽⁵⁵⁰⁾.

« On dirige à travers un tube de porcelaine, chauffé au rouge vif et renfermant une colonne de silicium cristallisé, un courant de chlore entraînant des vapeurs de chlorure de soufre; le tube doit être de gros diamètre, et, malgré cette précaution, il ne tarde pas à se boucher, par production de sulfure de silicium.

« Dès que cela se produit, on interrompt le passage du chlorure de soufre, et le chlore continuant à passer ne tarde pas à déboucher le tube et l'expérience peut suivre son cours; on peut juger par ce qui précède que l'expérience est très pénible et exige de grandes quantités de silicium, tout en donnant un faible rendement. On recueille ainsi un liquide tenant du soufre en suspension, on le soumet à la distillation qui en sépare d'abord du chlorure de silicium. La température d'ébullition s'élève et, à 180° , distille un liquide qui ne tarde pas à se solidifier et dont la composition est représentée par $\text{Si}^2\text{Cl}^2\text{S}^2$. »

Ce corps est difficile à obtenir pur, il est presque toujours souillé d'oxychlorure. On peut cependant le purifier par dissolution et cristallisation dans le tétrachlorure de carbone, et sublimation des cristaux obtenus, à 100° dans un courant d'air sec.

C'est un corps solide, blanc, cristallisé en longues aiguilles.

Point de fusion = 74° .

Il se produit encore par l'action ménagée du chlore au rouge vif sur le sulfure de silicium.

CHLORHYDROSULFURE DE SILICIUM $\text{Si Cl}^3\text{S H}$

Historique. — Ce composé fut découvert par Isidore Pierre⁽⁵⁴⁸⁾ qui le considérait comme un chlorosulfure. Sa véritable nature fut établie par Friedel et Ladenburg⁽⁵⁴⁹⁾ qui le désignèrent sous le nom de silicimercaptan trichloré.

Préparation. — On obtient ce chlorhydrosulfure en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré entraînant de la vapeur de chlorure de silicium, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. Le chlorure de silicium est placé dans une petite cornue de verre tubulée. L'hydrogène sulfuré arrive par un tube adducteur disposé dans la tubulure de la cornue. Le tube adducteur aboutit seulement à la surface du liquide afin d'éviter un entraînement trop considérable du chlorure de silicium. Le col de la cornue débouche dans le tube de porcelaine. A l'autre extrémité de ce tube, on adapte une allonge qui communique avec un tube en U fortement refroidi. Le liquide condensé est soumis à la distillation fractionnée. Après cinq distillations, on sépare nettement deux portions, dont l'une est formée de chlorure de silicium et passe entre 59 et 60° , dont

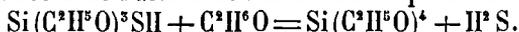
Ph. (3)-24-286-1881. — (548) FRIEDEL et LADENBURG. C. R. 64-1295-1867. — (550) BESSON. C.

l'autre, recueillie entre 95° et 97°, est constituée par le chlorhydrosulfure de silicium. [Isidore Pierre⁽⁵⁴⁸⁾, Friedel et Ladenburg⁽⁵⁴⁹⁾]. La formation de ce corps peut être exprimée par l'équation $\text{SiCl}^4 + \text{H}^2\text{S} = \text{SiCl}^3\text{SH} + \text{HCl}$.

Propriétés. — Ce chlorhydrosulfure est un liquide incolore bouillant de 95° à 97°. Il fume à l'air et répand une odeur sulfhydrique (Friedel et Ladenburg). Sa densité est 1,45 (Isidore Pierre). La densité de sa vapeur est 5,78; la densité théorique étant 5,85 (Friedel et Ladenburg).

Au contact de l'eau, ce corps se décompose très rapidement en dégageant de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène sulfuré et en donnant de la silice.

Le chlorhydrosulfure de silicium réagit sur l'alcool absolu. On obtient un mélange des éthers $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^3\text{SH}$ et $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^4$, ce dernier pouvant prendre naissance dans l'action de l'alcool sur le premier :



La présence de l'hydrogène dans ce chlorhydrosulfure a été mise en évidence par son action sur le brome. Il se produit de l'acide bromhydrique.



L'hydrogène a, en outre, été dosé par combustion et, de plus, isolé sous forme gazeuse (Friedel et Ladenburg)⁽⁵⁴⁹⁾.

Oxysulfure de silicium SiOS . — Cet oxysulfure a été préparé par Colson⁽⁵⁵¹⁾ en chauffant, au rouge blanc, du silicium placé dans un tube de porcelaine, traversé par un courant de sulfure de carbone. Le corps est mélangé de sulfure et de sulfocarbure de silicium. C'est une masse jaunâtre renfermant du silicium libre.

Combinaisons du silicium avec le sélénium. — Le sélénure de silicium SiSe^2 a été découvert par Sabatier⁽⁵⁵²⁾. Wöhler avait signalé un composé sélénié comparable au silicium, et, d'autre part, Uelsmann a reconnu l'existence d'un chlorhydrosélénure SiCl^3SeH analogue au chlorhydrosulfure SiCl^3SH .

SÉLÉNIURE DE SILICIUM SiSe^2

Préparation. — On chauffe au rouge du silicium cristallisé dans un courant d'hydrogène sélénié, bien desséché. La réaction se produit sans incandescence à une température peu supérieure au point d'ébullition du sélénium (Sabatier)⁽⁵⁵²⁾.

Propriétés. — Ce sélénure se présente sous la forme d'une matière fondue, dure, irisée, d'aspect presque métallique, ne paraissant pas volatile à la température de l'expérience, son odeur est très irritante.

R. 113-1040-1891. — ⁽⁵⁵¹⁾ COLSON. C. R. 94-1526-1882. — ⁽⁵⁵²⁾ SABATIER. C. R. 113-172-1891. — ⁽⁵⁵³⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 127-257-1863. — ⁽⁵⁵⁴⁾ UELSMANN. Scheidef-

Chauffé au rouge sombre, dans un courant d'air ou d'oxygène, le séléniure de silicium s'oxyde en donnant de l'anhydride sélénieux et du séléniure, mais la réaction n'est que superficielle.

L'eau réagit vivement sur le séléniure de silicium; il se dégage de l'hydrogène sélénié en même temps qu'il se produit de la silice. Cette dernière ne tarde pas à former une enveloppe protectrice qui empêche la destruction totale du séléniure. En présence de la potasse, qui dissout à la fois l'hydrogène sélénié et la silice, la réaction peut être complète.

Le séléniure de silicium est régulièrement attaqué par l'eau régale; on observe la formation de silice gélatineuse. Il reste généralement un faible résidu cristallin de silicium qui avait échappé à l'action de l'hydrogène sélénié (Sabatier) ⁽⁵⁵²⁾.

Combinaison du tellure avec le silicium. — Wöhler ⁽⁵⁵³⁾ a signalé l'existence d'une combinaison hydrogénée tellurée du silicium, comparable au silicium.

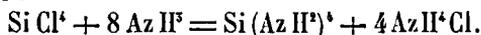
Combinaisons du silicium avec l'azote. — Il semble exister plusieurs combinaisons du silicium et de l'azote. Le silicium s'unit directement à l'azote à haute température et le composé qui prend naissance a pour formule Si^2Az^3 (Schutzenberger) ⁽⁵⁵⁵⁾. Ce savant a en outre indiqué comme probable l'existence d'un autre azoture signalée par H. Sainte-Claire Deville et Wöhler ⁽⁵⁴⁶⁾ de formule Si^2Az^4 qui se produit en même temps qu'un carbazoture dans l'action de l'azote sur le silicium placé dans un creuset de charbon. Il existe, en outre, des composés ternaires renfermant de l'hydrogène, du silicium et de l'azote et résultant de l'action de la chaleur sur la combinaison du tétrachlorure de silicium avec le gaz ammoniac, ce sont l'amidure et l'imidure de silicium. Ces derniers composés sont ceux qui ont été surtout étudiés. Citons en outre une combinaison de chlorure de silicium avec le gaz ammoniac préparée par Persoz ⁽⁵⁵⁷⁾, puis par Besson ⁽⁵⁵⁸⁾ et ayant pour formule $\text{SiCl}^4_6\text{AzH}^5$.

AMIDURE DE SILICIUM $\text{Si}(\text{AzH}^2)^4$

Historique. — Un certain nombre de composés ternaires de silicium, d'hydrogène et d'azote, ont été décrits comme résultant de la calcination au rouge du tétrachlorure de silicium ammoniacal [Schutzenberger ⁽⁵⁵⁶⁾, Gattermann ⁽⁵⁵⁹⁾]. Gattermann avait admis l'existence d'un diimidure de silicium $\text{Si}(\text{AzH}^2)^2$. En 1899, Lengfeld, en reprenant l'étude de l'action du gaz ammoniac sur le chlorure de silicium en présence de la benzine et dans une atmosphère d'un gaz inerte, avait établi qu'il se formait, dans

bindungen. Göttingen, 1860. — ⁽⁵⁵⁵⁾ SCHUTZENBERGER. C. R. 89-644-1879. — ^(556 a) SCHUTZENBERGER et COLSON. C. R. 92-1508-1881. — ⁽⁵⁵⁶⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et WÖHLER. AN.

cette réaction, de l'amidure de silicium et du chlorure d'ammonium selon l'équation :



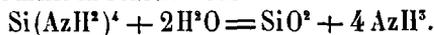
Plus récemment, Hugot et Vigouroux⁽⁵⁶¹⁾ ont déterminé les conditions dans lesquelles il faut opérer pour obtenir l'amidure et l'imidure de silicium pur.

Préparation. — On fait réagir le chlorure de silicium sur le gaz ammoniac parfaitement sec dans un appareil refroidi à -50° . L'appareil est disposé de manière à permettre le lavage du composé insoluble qui prend naissance, à l'aide du gaz ammoniac liquéfié, afin d'éliminer le chlorure d'ammonium formé en même temps que l'amidure. On laisse, après lavage complet, dégager le gaz ammoniac à une température inférieure à 0° (Hugot et Vigouroux)⁽⁵⁶¹⁾.

Propriétés. — L'amidure est une poudre blanche amorphe, insoluble dans le gaz ammoniac liquéfié.

Ce corps est très instable, il se décompose déjà à 0° .

Avec l'eau, il fournit la réaction suivante



IMIDURE DE SILICIUM $\text{Si (Az H}^3)^2$

Ce composé se produit dans la décomposition de l'amidure à une température supérieure à 0° :



On obtient une décomposition complète à 120° . Elle est facilitée par le vide.

L'imidure de silicium est amorphe. Il est stable à la température de fusion du verre (Hugot et Vigouroux)⁽⁵⁶¹⁾.

Combinaisons du silicium avec le phosphore. — On ne connaît point de combinaison binaire de phosphore et de silicium, mais seulement le composé ternaire $\text{Si O}^7 \text{P}^3$ ou $\text{Si O}^3 \text{P}^2 \text{O}^5$ qui a été découvert par Hautefeuille et Margottet⁽¹⁾ et qu'ils ont désigné sous le nom de phosphate de silice.

PHOSPHATE DE SILICE $\text{P}^3 \text{O}^5 \text{Si O}^3$

Ce phosphate de silice s'obtient en chauffant, vers 700° à 800° , de la silice provenant de la décomposition du fluorure de silicium par l'eau, avec de l'acide métaphosphorique. On reprend la masse fondue par l'eau bouillante.

La formation de ce composé permet de mettre en évidence les différents degrés de polymérisation des variétés de silice amorphe. La silice, provenant de la décomposition des silicates par les acides, par exemple,

Chem. Pharm. Lieb. 110-248-1859. — (537) Persoz. An. Ch. Ph. (2)-44-518-1850. —

n'est attaquée par l'acide métaphosphorique qu'à une température beaucoup plus élevée.

Le phosphate de silicé est un solide cristallisé en octaèdres incolores, transparents, sans action sensible sur la lumière polarisée.

ARSÉNIURE DE SILICIUM Si³As

Ce composé a été préparé par Winkler⁽⁵⁶⁵⁾.

Du zinc grenailé, mêlé de silicium, est fondu en présence d'un excès d'arsenic, sous une couche de cryolithe et de chlorure de sodium; il reste un culot d'arsénio-siliciure de zinc, qui, traité par l'acide chlorhydrique, dégage de l'hydrogène arsénié et laisse un résidu constitué par de l'hydrure d'arsenic solide AsH³ et une poudre cristalline grise. Cette poudre calcinée dans un courant d'hydrogène, puis lavée à l'acide azotique et à la potasse, possède un faible éclat noirâtre et est formée de petites aiguilles microscopiques.

Ce composé, outre des traces de fer et de zinc, renferme 64,1 pour 100 de silicium et 35,5 pour 100 d'arsenic, ce qui correspond à la formule Si³As. Les propriétés de ce corps n'ont pas été étudiées. Winkler indique également l'existence de quelques arsénio-siliciures métalliques.

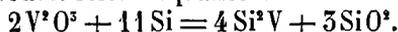
Combinaisons du silicium avec le vanadium. — On connaît deux siliciures de vanadium. Ces deux composés qui ont respectivement pour formules Si²V et SiV² ont été découverts et étudiés par Moissan et Holt⁽⁵⁶⁶⁾ en 1902.

SILICIURE DE VANADIUM Si²V

Préparation. — Ce siliciure peut être obtenu par différents procédés :

1° On réduit au four électrique l'oxyde de vanadium V²O⁵ par le silicium employé en excès (1 partie d'anhydride vanadique pour 5 parties de silicium).

La réaction se produit selon l'équation .



On obtient ainsi un culot métallique renfermant un excès de silicium. On concasse ce culot et on le traite par la potasse en solution à 10 pour 100 jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux. Le résidu est constitué par un dépôt cristallin qui est lavé par décantation; on le chauffe ensuite au bain-marie avec de l'acide azotique à 50 pour 100, ou avec de l'acide sulfurique concentré. On renouvelle cinq ou six fois ces traitements alternés à la potasse et aux acides. Dans le cas où le produit renferme du graphite on le sépare au moyen du bromoforme.

2° Ce siliciure prend encore naissance quand on réduit l'anhydride

[565] BESSON, C. R. 110-240-1890. — [566] GATTERMANN, Ber. Chem. Gesell. 22-194. —

vanadique par le magnésium en présence de silicium. On opère sur 10 gr. d'anhydride vanadique, 5^{gr},5 de magnésium en poudre et 10 gr. de silicium. Le mélange est allumé par le procédé de Goldschmidt en l'additionnant d'une petite quantité de magnésium et de peroxyde de baryum. Il se produit un culot bien fondu. On le traite par l'acide azotique à 10 pour 100, d'abord à froid, puis à la température de l'ébullition. On sépare un produit cristallin qui, après lavage, est soumis à l'action d'une solution de potasse à 10 pour 100. On fait ensuite un traitement à l'acide sulfurique concentré. On renouvelle ces différents traitements jusqu'à ce que les réactifs soient sans action (Moissan et Holt) ⁽⁵⁶⁴⁾.

Propriétés. — Le siliciure de vanadium Si²V forme des cristaux prismatiques brillants. Sa densité est 4,42. Il est fusible et volatil au four électrique.

Il est insoluble dans la plupart des réactifs. Il ne se dissout que dans le silicium et le siliciure de cuivre en fusion. Ce siliciure est un excellent dissolvant de la plupart des siliciures métalliques.

Le fluor attaque le siliciure de vanadium au rouge en donnant un résidu brun verdâtre. Dans le chlore, la réaction a lieu sans incandescence en fournissant un liquide rouge solide à -38°. Avec le brome on observe au rouge la production d'un sublimé noir de bromure VBr³ et d'un peu d'oxybromure VO²Br³ ainsi que du bromure de silicium. L'iode ne réagit que superficiellement.

L'oxygène, le soufre et l'hydrogène sulfuré ne réagissent que faiblement à la température de fusion du verre.

Il est inattaquable par les solutions alcalines et l'ammoniaque, ainsi que par les acides minéraux, sauf l'acide fluorhydrique qui, même étendu, le détruit immédiatement à froid.

Chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique, le siliciure de vanadium Si²V s'attaque sans incandescence et donne un liquide bouillant à +52° qui est le silicichloroforme et un sublimé verdâtre possédant les propriétés du chlorure VCl³. Il reste en outre un résidu brun fournissant les réactions du chlorure VCl³.

Le gaz ammoniac ne réagit que faiblement à 100° (Moissan et Holt) ⁽⁵⁶⁴⁾.

SILICIURE DE VANADIUM Si V³

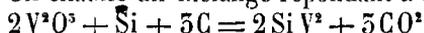
Préparation. — Ce siliciure de vanadium s'obtient par les procédés suivants :

1° On réduit, au four électrique, un mélange d'oxyde de vanadium V²O³ par le silicium. La proportion d'oxyde de vanadium est de 120 gr. pour 14 gr. de silicium; elle est quatre fois supérieure à celle exigée par l'équation suivante : $2V^2O^3 + 5Si = 2SiV^3 + 3SiO^2$.

⁽⁵⁶⁰⁾ LENGFELD, Am. Chem. J. 531-1899. — ⁽⁵⁶¹⁾ HUGOT et VIGOUROUX, C. R. 136-1670-1905.

Avec l'anhydride vanadique, il faut employer un poids dix fois supérieur à celui correspondant à l'équation : $2V^2O^5 + 7Si = 2SiV^2 + 5SiO^2$. Pendant la chauffe qui est effectuée avec un courant de 1000 ampères sous 50 volts, la majeure partie du vanadium est volatilisée, et il reste un petit lingot de siliciure fondu SiV^2 .

2° Ce siliciure se produit encore par l'action du silicium sur le carbure de vanadium. Le carbure de vanadium étant relativement stable au four électrique, on peut utiliser cette propriété pour faire agir le silicium sur ce carbure fondu. On chauffe un mélange répondant à l'égalité suivante :



en ayant soin d'augmenter de $\frac{1}{10}$ le poids de l'oxyde de vanadium.

On chauffe 4 minutes avec un courant de 500 ampères sous 50 volts. Le culot obtenu renferme un mélange de carbure et de siliciure. On isole le siliciure en traitant la masse, pendant plusieurs heures, par l'acide azotique à 50 pour 100, qui détruit le carbure, et ensuite, en soumettant le résidu à l'action d'une solution de potasse à 10 pour 100.

5° On peut encore obtenir ce siliciure en appliquant le procédé de préparation des siliciures métalliques décrit par Lebeau et basé sur la solubilité de ces composés dans le cuivre. On prépare un mélange formé de 15 parties d'oxyde de vanadium V^2O^5 , de 7 parties de silicium et de 2 parties de cuivre. On chauffe au four électrique dans un creuset de charbon pendant quatre minutes avec un courant de 700 ampères sous 50 volts. Le culot obtenu est concassé et chauffé au bain-marie avec de l'acide azotique à 50 pour 100. Le résidu, traité par une solution bouillante de potasse à 10 pour 100, est formé par le siliciure SiV^2 .

Propriétés. — Le siliciure SiV^2 est cristallisé en prismes ayant la couleur de l'argent. Les cristaux sont très brillants; ils sont cassants et rayent facilement le verre.

La densité est 5,48 à 17°.

Les propriétés chimiques sont très voisines de celles du siliciure Si^2V .

Chauffé avec un excès de silicium, il donne du siliciure Si^2V . En présence de cuivre, il se forme du siliciure de cuivre et un alliage de cuivre-vanadium qui produisent des équilibres comparables à ceux qui ont été observés par Lebeau ⁽⁵⁶⁵⁾ dans son étude des siliciures de fer et de manganèse.

Combinaisons du silicium avec le bore. — Le bore et le silicium s'unissent directement à haute température en donnant naissance à un mélange de deux borures SiB^3 et SiB^5 . Ces deux composés ont été découverts et étudiés par Moissan et Stock ⁽⁵⁶⁶⁾.

BORURE DE SILICIUM SiB^3

Préparation. — On chauffe à haute température un mélange de cinq parties de silicium cristallisé et d'une partie de bore. On dispose

— ⁽⁵⁶²⁾ HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. C. R. 104-56-1887. — ⁽⁵⁶⁵⁾ WINKLER, J. prakt. Chem.

120 grammes de ce mélange dans un tube de terre réfractaire (fig. 22) de 0^m,20 de longueur sur 0^m,045 de diamètre, dont les extrémités sont bouchées par deux bouchons de même substance, donnant passage à deux électrodes en charbon de 3 centimètres de diamètre. La distance entre ces deux électrodes est d'environ 12 centimètres. On a pratiqué dans le tube en terre une ouverture latérale permettant de remplir l'appareil avec le mélange ci-dessus. Le passage du courant est assuré au début de l'expérience en réunissant les deux charbons par quelques minces fils de

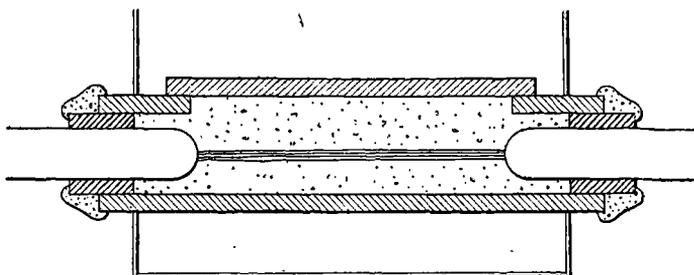


Fig. 22.

cuivre. Pendant la durée de la chauffe, l'ouverture du tube doit être fermée par un couvercle de terre réfractaire luté avec un peu de terre à four. Tout l'appareil est disposé dans une boîte de tôle et entouré de sable sec. La durée de la chauffe est de 40 à 60 secondes pour un courant de 600 ampères sous 45 volts. Après refroidissement, on trouve, dans l'appareil, un culot de forme allongée, parfaitement fondu, très riche en silicium. La surface légèrement attaquée est nettoyée, et l'on sépare les extrémités qui étaient en contact avec les électrodes, et qui, par la suite, peuvent renfermer une petite quantité de siliciure de carbone. On concasse le reste de la masse qui présente l'aspect du silicium fondu. Cette substance est traitée par un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique, en évitant l'élévation de la température, afin d'empêcher l'attaque des borures de silicium. Dans ces conditions, le silicium seul est dissous et l'on obtient un résidu formé de cristaux noirâtres, souillés d'une quantité plus ou moins grande d'impuretés. On fait une purification en soumettant ces cristaux à l'action de la potasse en plaques du commerce, que l'on maintient près de son point de fusion, sans la déshydrater. On chauffe une demi-heure en ayant soin d'agiter avec une spatule de platine. Les cristaux sont ensuite lavés à l'eau, puis à l'acide azotique étendu, enfin à l'eau bouillante, et séchés à 150°. Le résidu, ainsi obtenu, est constitué par un mélange de deux siliciures. En traitant ce mélange par un grand excès d'acide nitrique à l'ébullition, il ne reste que le composé SiB^3 (Moissan et Stock).

Propriétés. — Ce borure de silicium se présente sous forme de lamelles rhombiques de couleur noire, qui, lorsqu'elles sont très minces, deviennent transparentes et prennent une teinte qui varie du jaune au brun. Leur densité est de 2,52. Elles rayent avec facilité le quartz et le rubis, mais ne donnent pas de stries sur la surface polie d'un diamant. Le composé est donc moins dur que le borure de carbone.

Le fluor attaque ce borure dès qu'il est légèrement chauffé, avec un grand dégagement de chaleur et de lumière. Le chlore réagit au rouge et le brome à la température de ramollissement du verre. L'iode est sans action.

L'air et l'oxygène ne réagissent que superficiellement, même à haute température. Ce borure est inattaqué par les acides halogénés, mais il est lentement détruit par l'acide sulfurique concentré et bouillant.

La potasse anhydre en fusion attaque énergiquement ce composé. Les carbonates alcalins, seuls ou mélangés d'azotate, le décomposent au rouge, tandis que l'azotate de potassium fondu est sans action.

BORURE DE SILICIUM SiB^6

Préparation. — Ce borure prend naissance en même temps que le précédent dans l'action du bore sur le silicium. On l'isole en traitant le mélange des deux borures, purifiés ainsi qu'il a été indiqué plus haut, par la potasse fondue déshydratée. Le composé SiB^3 est détruit et seul le borure SiB^6 , qui est le plus abondant (80 à 90 pour 100 du mélange), subsiste.

Propriétés. — Le borure SiB^6 se présente en cristaux épais, opaques, à facettes assez irrégulières. Sa densité est 2,47.

Ses propriétés chimiques sont identiques à celles du silicium SiB^6 , sauf en ce qui concerne la potasse et l'acide nitrique. L'acide nitrique le détruit par une ébullition prolongée, et la potasse fondue ne l'attaque que très lentement (Moissan et Stock).

Combinaison du silicium et du carbone. — Le carbone et le silicium donnent un composé parfaitement défini, très bien cristallisé, qui est d'ailleurs entré dans le domaine industriel, sous le nom de carborandum, et qui répond à la formule SiC .

Il semble exister d'autres combinaisons plus riches en silicium. Schied⁽⁵⁶⁷⁾ a obtenu un composé répondant à la formule Si^2C , prenant naissance dans l'action du carbure SiC sur la silice. Colson⁽⁵⁷²⁾ a signalé un autre siliciure SiC^2 , se formant dans l'action de la vapeur de benzène sur le silicium au rouge vif.

Il existe, en outre, quelques composés ternaires encore peu étudiés renfermant, outre le silicium et le carbone, de l'oxygène, du soufre ou de l'azote (Schützenberger et Colson).

1-555-1904. — ⁽⁵⁶⁸⁾ MOISSAN et STOCK. 131-159-1900. — ⁽⁵⁶⁷⁾ SCHIED, Z. Elektr. 6-520-1900.

SILICIURE DE CARBONE $\text{SiC} = 40,4$ (Si : 70,29 ; C : 29,71)

Historique. — Ce composé a été obtenu, pour la première fois, par Schützenberger ⁽⁵⁶⁸⁾ en 1892, en chauffant, dans un petit creuset en charbon de cornue, un mélange de silicium cristallisé pulvérisé et de silice; la silice n'a pour but que de diviser le silicium afin de livrer passage aux gaz du foyer. Ce creuset est placé dans un creuset en terre réfractaire un peu plus grand, l'intervalle compris entre les deux étant complètement rempli de noir de fumée. Enfin, ce second creuset est lui-même protégé par un troisième. On a soin de placer entre ces deux creusets du noir de fumée bien tassé. On chauffe au rouge vif pendant plusieurs heures, on obtient un produit complexe; on l'attaque par l'acide fluorhydrique, qui laisse un résidu vert clair; un traitement par le chlore au rouge sombre fournit un nouveau résidu, beaucoup moins attaquant par le chlore et répondant sensiblement à la formule SiC . Presque en même temps, Acheson ⁽⁵⁶⁹⁾ obtenait ce même composé cristallisé par réduction de la silice, au moyen du charbon à la température du four électrique. Moissan ⁽⁵⁷⁰⁾, dans le cours de ses recherches sur la cristallisation du carbone, avait eu l'occasion de rencontrer dans des culots de silicium fondu dans un four à vent, au milieu d'une brasque en charbon, de petits cristaux de siliciure de carbone; mais il ne publia ce résultat que plus tard. En 1895, ce savant fit connaître plusieurs procédés de préparation de ce composé à l'état de pureté et en donna une étude approfondie. Récemment, Moissan ⁽⁵⁷¹⁾ a reconnu la présence du siliciure de carbone dans la météorite de Cañon Diablo.

Préparation. — Moissan a donné les procédés suivants permettant d'obtenir du siliciure de carbone pur.

1° *Combinaison directe du silicium avec le carbone.* — En essayant de faire dissoudre du carbone dans le silicium maintenu en fusion, au moyen d'un four à vent, on obtient ce composé sous forme de beaux cristaux dont la longueur atteint plusieurs millimètres; ces cristaux étaient mis en liberté, en dissolvant le culot de silicium dans un mélange bouillant d'acide azotique monohydraté et d'acide fluorhydrique. Cette première préparation nous démontre que le siliciure de carbone se forme avec facilité, au milieu d'un dissolvant, à une température voisine de 1500°.

2° *Préparation au four électrique.* — On prépare le même composé, beaucoup plus simplement, en chauffant, dans le four électrique Moissan, un mélange de silicium et de carbone dans les proportions de 12 de carbone et de 28 de silicium. On obtient, dans ces conditions, un amas de cristaux qui se purifient très bien en les maintenant d'abord dans un mélange à l'ébullition d'acide fluorhydrique et d'acide azotique mono-

— (568) SCHÜTZENBERGER. C. R. 114-1089-1892. — (569) ACHESON. Chem. N. 68-179-1895. —

hydraté, puis en les traitant par le mélange oxydant de Berthelot, acide nitrique et chlorate de potassium. Les cristaux sont, le plus souvent, colorés en jaune, mais peuvent être tout à fait transparents et quelquefois présenter la couleur bleue du saphir. Les cristaux transparents se préparent en opérant, rapidement, dans un creuset de charbon fermé, et en employant du silicium aussi exempt de fer que possible.

5° *Cristallisation dans le fer fondu.* — On chauffe, dans le four électrique, du siliciure de fer en présence d'un excès de silicium. Le culot qui reste après l'expérience est attaqué par l'eau régale pour enlever tout le fer. Le résidu cristallin est maintenu plusieurs heures dans un mélange d'acide azotique monohydraté et d'acide fluorhydrique, enfin traité huit à dix fois par le mélange oxydant, acide azotique et chlorate de potassium.

On prépare de même un culot métallique, contenant des cristaux de siliciure de carbone, en chauffant dans le four électrique un mélange de fer, de silicium et de carbone, ou plus simplement, un mélange de fer, de silice et de charbon.

4° *Réduction de la silice par le charbon.* — On peut obtenir le même composé en réduisant la silice par le charbon dans le creuset du four électrique. Les cristaux de siliciure de carbone, ainsi préparés, sont moins colorés que ceux qui ont été obtenus par cristallisation dans le fer, à la condition d'employer de la silice et du charbon bien purs.

5° *Action de la vapeur de carbone sur la vapeur de silicium.* — Un procédé, plus original, de préparation du siliciure de carbone cristallisé, consiste à faire réagir la vapeur de carbone sur la vapeur de silicium. L'expérience se fait dans un petit creuset en charbon, de forme allongée et renfermant un culot de silicium. Le bas du creuset est porté à la plus haute température du four électrique. Après l'expérience, on trouve, dans l'appareil, des aiguilles prismatiques très peu colorées, très dures et cassantes de siliciure de carbone.

Propriétés. — Le siliciure de carbone se présente sous forme de cristaux transparents, d'apparence hexagonale, à contour très net, possédant parfois des stries parallèles et des impressions triangulaires; ces cristaux agissent vivement sur la lumière polarisée :

Densité : 3,12 (Moissan) ⁽⁵⁷⁰⁾; 3,22 (Mülhauser) ⁽⁵⁷³⁾.

La dureté du silicium de carbone est d'environ 9,5; il entame en effet profondément le rubis.

Le siliciure est un corps excessivement stable, il est inaltéré dans l'oxygène à 1000° et dans l'air à la température du chalumeau de Schloësing. La vapeur de soufre ne l'attaque pas à 1000°; il perd très peu de son poids dans le chlore à 600°; à 1200°, l'attaque est complète et il laisse un résidu de carbone, les acides ne l'attaquent pas, même le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique qui dissout si facilement le silicium.

⁽⁵⁷⁰⁾ MOISSAN. C. R. 117-420-1895. — ⁽⁵⁷¹⁾ MOISSAN. C. R. 139-775-1904 et 140-403-1905.

Schied ⁽³⁶⁷⁾ a étudié quelques propriétés réductrices du carbure de silicium. En chauffant un mélange de carbure de silicium et de silice correspondant à l'équation $2 \text{SiC} + \text{SiO}_2 = 3 \text{Si} + 2\text{CO}$, dans un four électrique avec un courant de 500 à 600 ampères sous 58 à 45 volts, on obtient du silicium fondu souillé d'un peu de graphite. En utilisant un mélange plus riche en carborandum, on obtiendrait le siliciure Si^2C .

Le chromate de plomb oxyde au rouge le siliciure de carbone, mais il est nécessaire, pour détruire complètement ce composé, de répéter l'attaque plusieurs fois. Cette réaction a, néanmoins, permis à Moissan de doser le carbone dans ce produit. Sous l'action de la potasse fondue, il se désagrège et subit un véritable clivage puis se dissout lentement en donnant du carbonate et du silicate de potassium. Il est également détruit par le mélange d'azotate et de carbonate de potassium en fusion.

Industrie du siliciure de carbone, ou carborandum.

— Le produit, préparé par Acheson, et qui est un siliciure de carbone SiC , renfermant environ 1 pour 100 d'impuretés, est obtenu en grande quantité en chauffant à l'aide d'un courant électrique puissant, une masse formée par un mélange de coke finement pulvérisé, de sable et de chlorure de sodium. La réduction de la silice, par le charbon, s'effectue et l'on trouve un véritable noyau de siliciure de carbone en cristaux parfois volumineux et mélangés de graphite.

Le four à carborandum est d'une installation très simple. C'est une sorte de construction parallépipédique en brique, d'environ 5 mètres de

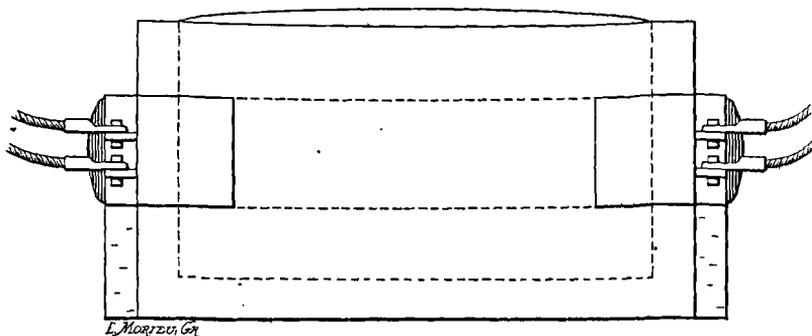


Fig. 23.

longueur sur 1^m,50 de largeur et 1^m,50 de hauteur. La coupe est indiquée figure 23. Ce four est traversé par un noyau à section circulaire de coke en grains, relié à chaque extrémité du four à des électrodes formées d'un faisceau de baguettes de charbon. Nous empruntons à Fitzgerald ⁽³⁷⁴⁾ les détails suivants concernant la conduite d'une opération. On élève d'abord les côtés extérieurs jusqu'à une hauteur d'environ 1^m,50: on place alors, à 0^m,10 à peu près de l'extrémité des électrodes, des mor-

— ⁽³⁷²⁾ COLSON. C. R. 94-1516-1882. — ⁽³⁷³⁾ McLAUSER. Z. anorg. Chem. 5-105-519-1895-1894.

ceux de lames de fer pour empêcher le contact avec le mélange qu'on jette dans le four jusqu'à ce qu'il soit à moitié plein. On fait alors, de bout en bout, un trou demi-circulaire de 0^m25 de rayon, de telle sorte que sa partie inférieure soit un peu au-dessous de la dernière rangée d'électrodes. C'est dans ce trou qu'on introduit, soigneusement pesé, le noyau de coke. Un des fours de Niagara-falls exige environ 500 kg de « noyau neuf », c'est-à-dire venant directement des soutes ou 400 kg de « noyau vieux » c'est-à-dire qui a déjà été chauffé. On arrondit soigneusement à la main la surface du noyau, de sorte que, l'opération finie, on a un cylindre solide de petits morceaux de coke de 40^{cm} de diamètre et d'environ 4^m,20 de long s'étendant de l'une à l'autre des plaques de fer. Il s'agit alors d'établir la communication entre le noyau et les extrémités; on y arrive en remplissant les vides laissés entre l'extrémité des charbons et les lames de fer avec du coke finement pulvérisé. Après quoi, on élève les murs jusqu'à une hauteur de 1^m,60; on enlève les lames de fer, et l'on ajoute du mélange jusqu'à une hauteur d'environ 2^m,50. Il ne reste plus qu'à faire passer le courant.

On emploie un courant à 2200 volts transformé en courant à 485 volts; un régulateur permet de faire varier le voltage de 250 à 100 volts. Le courant est amené par des câbles en cuivre, et passe dans un rhéostat à eau (tonneau en fer renfermant de l'eau salée et une grande plaque de fer mobile). Pour fermer le circuit, on amène la plaque de fer au contact du fond du tonneau. Pour l'ouvrir, il suffit de sortir la plaque de l'eau; ce circuit fermé, il faut constamment tenir compte de l'ampèremètre et du voltmètre dont la lecture se fait tous les quarts d'heure. Si l'on a employé un noyau neuf, l'ampérage est au début relativement faible, tandis que si l'on a employé un noyau vieux, le courant est porté à 1200 ampères. Ceci tient à ce que le noyau vieux ayant été déjà chauffé, toutes les impuretés ont disparu et sa conductibilité est plus grande. Il faut cependant régler le courant de telle façon que la résistance du noyau soit toujours vaincue, car, à froid, la résistance du coke est bien plus grande qu'à chaud. Dans un four à vieux noyau, la résistance diminue rapidement et, en une heure environ, le chauffage absorbe 756 kilowatts, ou environ 1000 HP; elle continue à diminuer, mais prend bientôt une valeur fixe permettant alors de supprimer le réglage.

Après 3 ou 4 heures, tout le four est entouré de flammes bleues d'oxyde de carbone produit par la combinaison du carbone du coke avec l'oxygène du sable. Après 4 à 5 heures, le sommet du four s'affaisse peu à peu et il se forme des fissures par où sortent des flammes jaunes de vapeur de sodium. Si la matière n'est pas assez poreuse, il peut se produire le phénomène du « souffle »; les gaz accumulés, faisant pression, s'échappent soudain avec un bruit strident; les gaz brûlent avec une flamme jaune, en répandant d'abondantes vapeurs. Après 24 heures, on

— (574) FITZGERALD. Franklin. Inst., 1896. — (575) H. MOISSAN. C. R. 140-405-1905. — (576) KUNZ. New-York Academy of Sciences. Meeting of January 9-1905.

coupe le courant et on laisse refroidir. On démolit alors les côtés et on enlève la matière inattaquée jusqu'à ce qu'on atteigne le carborandum amorphe. On l'enlève et l'on arrive alors au carborandum cristallisé. Un seul four donne plus de 1800 kg de carborandum cristallisé.

Une coupe d'un four à carborandum présente l'aspect suivant : au centre, le noyau de coke, modifié par la haute température à laquelle il a été soumis, est purifié et transformé en carbone pur amorphe, en graphite; à partir de ce noyau, et dans un rayon de 10 à 12 centimètres, on trouve des cristaux magnifiquement colorés de carborandum.

La plupart de ces cristaux ne sont pas très grands, mais là où se sont formées des géodes, on peut trouver des hexagones de 1 centimètre; on trouve ensuite une fine couche d'un vert clair composée de carborandum amorphe et ensuite, brusquement, la matière inattaquée; on trouve aussi parfois d'autres substances intéressantes, par exemple de la silice ressemblant à du verre filé, mais ce qu'il y a de plus remarquable c'est la couche d'un noir très foncé qu'on trouve parfois au contact du noyau, appelée par Acheson le « squelette carbonique du carborandum » et qui est composée de graphite pur ayant la forme cristallisée du carborandum.

Le carborandum retiré du four est porté à un broyeur, et, après avoir été divisé, il est envoyé dans de grandes cuves en bois où il est soumis pendant plusieurs jours à l'action de l'acide sulfurique étendu pour le purifier; il est ensuite lavé, séché, divisé et classé selon sa finesse.

Mulhauser⁽⁵⁷⁵⁾ analysa un échantillon de ce carbure de silicium qui contenait Si : 69,10 et C : 50,24.

Applications. — Le carborandum est surtout utilisé comme corps dur. On en confectionne des papiers, des toiles, des meules et des moulures, que l'on peut employer comme les meules et papier d'émeri. On a également essayé de faire, avec du carborandum, des creusets réfractaires.

Moissanite SiC. — Le siliciure de carbone a été rencontré par Moissan⁽⁵⁷⁵⁾ dans la météorite de Cañon Diablo, et Kunz de New-York⁽⁵⁷⁶⁾ a proposé de donner à ce produit naturel le nom de *Moissanite*. Le fer de Cañon Diablo renfermant du nickel, cet échantillon de moissanite possède une couleur verte qui parfois s'approche de l'émeraude. Elle est souvent cristallisée et se présente au microscope en hexagones réguliers qui possèdent toutes les propriétés chimiques du siliciure de carbone.

P. LEBEAU,

Professeur agrégé à l'École supérieure
de Pharmacie de Paris.

TITANE $Ti = 48,1$

État naturel. — On ne trouve pas dans la nature de titane natif; on le rencontre à l'état d'oxyde cristallisé constituant le *rutile* et ses variétés, l'*anatase* et la *brookite*; on le trouve également sous la forme de titanate de chaux ou *perowskite*, de titanate de fer, de manganèse, de chaux et d'yttria, tels que la *polymignite*, la *polycrase*, la *mégite*.

Les fers titanés sont très nombreux et très répandus, ce sont : l'*ilménite* ou *Washingtonite* et ses variétés, telles que l'*iserine*, la *menachanite*, l'*hystatite*, la *pyromélane*, la *moshite*; ou encore le *sphène* ou *titanite* (silicotitanate de fer et de chaux), la *guarinite*, la *greenokite*, la *picite*, la *grothite*, la *mosandrite*, l'*yllrotitanite*.

Outre toutes ces combinaisons, la présence du titane a été signalée dans de nombreux composés; il est très diffusé dans la nature, aussi bien dans le règne minéral que dans le règne végétal ou dans le règne animal.

Marignac⁽¹⁾ indique que l'acide titanique existe dans les minerais niobifères; ses combinaisons avec le fer forment une partie de la gangue du platine (Fourcroy et Vauquelin)⁽²⁾; il se rencontre en quantités minimes dans la bauxite (Deville)⁽³⁾, ainsi que dans quelques argiles qui peuvent contenir 2,19 pour 100 d'acide titanique, telle que l'argile bleue de Witshire (Riley)⁽⁴⁾; dans le quartz de Rabastens et le corindon du Piémont, dans le trapp et le basalte (R. Apjohn)⁽⁵⁾, dans des sables aurifères et platinifères (Damour et Descloizeaux)⁽⁶⁾ et dans les cendres volcaniques de la montagne Pelée (0,68 pour 100 d'oxyde de titane) (Griffiths)^(6 a). Le titane accompagne souvent le fer dans ses minerais [W. Bettel⁽⁷⁾, Vogt⁽⁸⁾]. On trouve de l'acide titanique dans les basaltes des environs de Clermont-Ferrand en même temps que du vanadium (V. Roussel)⁽⁹⁾; il existe en petites quantités dans les micas [Peschier⁽¹⁰⁾, Vauquelin⁽¹¹⁾, H. Rose⁽¹²⁾], dans un sable de l'île portugaise de Santiago, de l'archipel du cap Vert (R.-D. Silva)⁽¹³⁾, dans les roches de la formation primordiale (Dieulaufait)⁽¹⁴⁾; il n'a pas été trouvé dans les cen-

(1) MARIGNAC. Bibl. Genève. Janvier 1866. — (2) FOURCROY et VAUQUELIN. An. Ch. Ph. (1)-49-188 et suiv. 1804. — (3) DEVILLE. An. Ch. Ph. (3)-61-311-1861. — (4) RILEY. J. Chem. Soc. 15-311-1862. — (5) R. APJOHN. Chem. N. 26-183-1872. — (6) DAMOUR et DESCLOIZEAUX. An. Ch. Ph. (3)-51-445-1857. — (6 a) GRIFFITHS. Chem. N. 88-251-1903; B. Soc. Ch. (3)-32-44-1904. — (7) W. BETTEL. The American Chemist 340-1874. — (8) VOGT. Chem. Centr. bl. 818-1900; 473, 536 et 1299-1901 et 829-1902. — (9) V. ROUSSEL. C. R. 77-1102-1873. — (10) PESCHIER. An. Ch. Ph. (2)-21-203-1822. — (11) VAUQUELIN. An. Ch. Ph. (2)-27-67-1824. — (12) H. ROSE. An. Ch. Ph. (2)-28-105-1825. — (13) R.-D. SILVA. C. R. 65-207-1867.

dres des diamants (H. Moissan) ⁽¹⁵⁾. Les terres végétales contiennent en moyenne 0,5 pour 100 d'acide titanique, mais cette teneur peut s'élever jusqu'à 5 pour 100 (F.-P. Dunnington) ⁽¹⁶⁾. La présence du titane a été indiquée dans les eaux minérales de Neyrac (Mazade) ⁽¹⁷⁾ et il existe vraisemblablement à l'état gazeux dans l'atmosphère solaire [Thalen ⁽¹⁸⁾, Cornu ⁽¹⁹⁾]; on en trouve dans presque toutes les plantes (E. Wait) ⁽²⁰⁾ ainsi que dans les résidus de la fabrication du sucre (Lippmann) ⁽²¹⁾; les os et la chair de bœuf, les os et la chair humaine en contiendraient des traces (Baskerville) ⁽²²⁾, ainsi que les capsules surrénales et le sang de l'homme, mais cette dernière assertion a été contredite par Marchand ⁽²⁵⁾. Les rutilés renferment souvent une petite quantité de vanadium ^(24a).

Historique. — En 1791, M. William Gregor ⁽²⁴⁾, religieux de la paroisse de Menachan, en Cornouailles, trouva, en grande abondance, dans une vallée de cette paroisse, un sable noir assez semblable à de la poudre à canon; il conclut de ses recherches que ces grains étaient composés de fer et de l'oxyde d'un nouveau métal ⁽¹⁾; le sable reçut le nom de menakanite et l'oxyde fut baptisé par Kirwan ⁽²⁵⁾ : menakine.

Cette découverte passa presque inaperçue jusqu'en 1797.

A cette époque, Klapproth ⁽²⁶⁾ identifie l'oxyde de la menakanite avec celui qu'il avait retiré en 1795 du schorl rouge (rutil) de Bömik (Hongrie); le nom de terre titanique qu'il avait donné au nouveau composé lui est resté. L'analyse d'un fossile de l'évêché de Passau y démontre la présence de ce nouvel oxyde (Klapproth) ⁽²⁷⁾. Vauquelin et Hecht ⁽²⁸⁾, la même année 1796, montrent qu'un fossile de Bavière qui était pris pour une mine d'étain était une combinaison contenant du titane, du fer et du manganèse. Quelques années plus tard (1799) le même oxyde est décelé dans le rutil de Troisoë et d'Asdel, près d'Arendal (Abildgaard et Vauquelin) ⁽²⁹⁾ et dans un minerai de l'Oural (Löwitz) ⁽³⁰⁾; enfin, vers 1805, Vauquelin ⁽³¹⁾ montre que, comme le rutil, l'anatase contient de l'oxyde titanique.

Les premiers essais effectués pour obtenir le titane datent de 1796. Klapproth ⁽³²⁾, Lampadius ⁽³³⁾, Vauquelin ⁽³⁴⁾, Laugier ⁽³⁵⁾ tentent la réduction de l'oxyde titanique par le charbon : ils obtiennent un produit jaune d'or qui est considéré comme le titane métallique.

— ⁽¹⁴⁾ DIEULAFAIT. C. R. 93-804-1881. — ⁽¹⁵⁾ H. MOISSAN. C. R. 116-460-1893. — ⁽¹⁶⁾ F.-P. DUNNINGTON. Chem. N. 65-66-1891; Chem. Centr. Bl. 429-1892; J. Am. Chem. Soc. 13-210-1892; Chem. N. 76-221-1898. — ⁽¹⁷⁾ MAZADE. C. R. 34-952-1852. — ⁽¹⁸⁾ THALEN. An. Ch. Ph. (4)-18-202-1869. — ⁽¹⁹⁾ CORNU. C. R. 86-101 et 985-1877. — ⁽²⁰⁾ E. WAIT. J. Am. Chem. Soc. 18-402-1896; B. Soc. Ch. (3)-16-1407-1896. — ⁽²¹⁾ EDMUND O.-V. LIPPMANN. Ber. Chem. Gesell. 30-5057-59-1897; Chem. Centr. Bl. 554-1898. — ⁽²²⁾ BASKERVILLE. J. Am. Chem. Soc. 20-1099-1900; J. Soc. Chem. Ind. 19-419; Chem. Centr. Bl. 400-1900; 147-1900-(2). — ⁽²³⁾ MARCHAND. Gmelin-Kraut Handbuch der anorg. Chemie. 2-21-2. — ⁽²⁴⁾ M.-W. GREGOR. An. Crell. 15-1-40 et 103-1791; J. Ph. Ch. Nat. 39-72-1791. — ^(24a) HASSELBERG. Acad. Sc. Suède. 1899; et The astrophysical Journal 6-22-1897. — ⁽²⁵⁾ KIRWAN. Mém. Chim. Klapproth, trad. franç. 2-70; Traité de chimie de Thénard, 2^e édit. 1-297. — ⁽²⁶⁾ KLAPPROTH. Mém. Chim. trad. franç. 2-70; J. des Mines 3-n^o 15-1-an IV (1795) frimaire; J. des Mines 2-n^o 12-45-an III. — ⁽²⁷⁾ KLAPPROTH. J. des Mines 4-n^o 19-51. — ⁽²⁸⁾ VAUQUELIN et HECHT. J. des Mines 4-n^o 19-57. — ⁽²⁹⁾ ABILDGAARD. An. Ch. Ph. (1)-32-193-1799. — ⁽³⁰⁾ LÖWITZ. An. Ch. Ph.

Pendant le cours de l'année 1822 on avait trouvé dans les scories ferrugineuses des hauts-fourneaux dans l'usine de Merthyr-Tydvill, en Angleterre, des petits cristaux cubiques rouges et brillants; pris d'abord pour des pyrites sulfureuses, ils furent étudiés en 1824, par Wollaston⁽⁵⁶⁾, qui démontra qu'ils étaient formés de titane métallique; ce n'est que beaucoup plus tard que la véritable nature de ces produits fut connue; Wöhler⁽⁵⁷⁾, en 1849, leur assigna la composition d'un mélange d'azoture et de carboazoture de titane.

Des cubes métalliques semblables à ceux qui avaient été examinés par Wollaston avaient déjà été observés, vers 1798-1800, dans les scories des forges de la Clyde (Écosse), dans celles de Low-Moor, près Bradford, dans l'Yorkshire; dans celles de Pidding, dans le Derbyshire, et à Ponty-Pool, dans le Monmouthshire, sans que personne ait soupçonné la nature de ces produits.

Les nouveaux essais tentés en vue d'isoler le titane sont nombreux, et les méthodes employées très différentes. Liebig⁽⁵⁸⁾, Berzélius⁽⁵⁹⁾, Berthier⁽⁶⁰⁾, Ebelmen⁽⁶¹⁾, Merz⁽⁶²⁾, Junot de Bussy⁽⁶³⁾, Kern⁽⁶⁴⁾, L. Lévy⁽⁶⁵⁾ n'obtinrent que des produits impurs dont les propriétés étaient variables.

Tous les procédés employés par ces savants peuvent être résumés de la manière suivante :

1° RÉDUCTION DU TÉTRACHLORURE PAR UN MÉTALLOÏDE OU UN MÉTAL. — Ebelmen (*loc. cit.*), en réduisant le tétrachlorure de titane par l'hydrogène, pour obtenir l'hexachlorure dititanique, trouva dans le tube de porcelaine et à la partie la plus fortement chauffée, une couche continue mince d'aspect jaune d'or qu'il prit pour du titane métallique. Les essais tentés par Robinson et Hutchins⁽⁶⁶⁾, puis par Deville^(66 a), pour réduire le tétrachlorure par le sodium, ne paraissent pas avoir donné de résultats satisfaisants; d'après O.-V. der Pfordten⁽⁶⁷⁾, on obtiendrait dans ces conditions le bichlorure; cependant cette réduction a pu être effectuée par Nilson et Pettersson⁽⁶⁸⁾ dans un creuset en fer vissé; l'opération s'effectue au rouge; le métal obtenu contient environ 5 pour 100 d'acide titanique et des traces d'azote. En employant une méthode analogue à celle qui a servi à Troost et Hautefeuille pour préparer le silicium cristallisé, L. Lévy⁽⁶⁹⁾ n'a obtenu qu'une poudre ne possédant aucun

(1) 34-270-1800. — (51) VAUQUELIN. J. Ph. Ch. Nat. 66-345-1808. — (52) KLAPROTH. An. Crell. 25-450. — (53) LAMPADIUS. Prakt. Chem. Abh. 2-124-1797. — (54) VAUQUELIN. An. du Muséum d'Hist. nat. 6-93-an XIII (1805). — (55) LAUGIER. An. Ch. Ph. (1)-89-307-1814. — (56) W.-H. WOLLASTON. An. Ch. Ph. (2)-25-415-1824. — (57) WÖHLER. C. R. 29-505-1849; An. Ch. Ph. (5)-29-106-1850. An. Chem. Pharm. Lieb. 73-48-1850. — (58) J. LIEBIG. An. Ch. Ph. (2)-47-108-1831. — (59) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 4-3-1825. — (60) BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-50-362-1832. — (61) EBELMEN. An. Ch. Ph. (3)-20-585-1847. — (62) MERZ. J. prakt. Chem. 99-457-1866; B. Soc. Ch. 7-400-1867. — (63) JUNOT DE BUSSY. C. R. 36-540-1855. — (64) KERN. Chem. N. 33-57-1876. — (65) L. LÉVY. An. Ch. Ph. (6)-25-455-1892. — (66) ROBINSON et HUTCHINS. Am. Chem. J. 6-74-1884; Jahresh. 438-1884. — (66 a) DEVILLE. C. R. 40-1054-1855. — (67) O.-V. DER PFORDTEN. An. Chem. Pharm., Lieb. 237-201-255-1887; Ber. Chem. Gesell. 22-2072-1889. — (68) NILSON et PETERSSON. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-4-566-1878. — (69) L. LÉVY. C. R. 121-1148-1895. — (80) WÖHLER et DEVILLE. C. R. 45-480-1857;

indice de cristallisation; il faisait agir le tétrachlorure de titane sur du titane amorphe. L'action des vapeurs de ce même chlorure sur un certain nombre de métaux: le magnésium, l'étain, l'aluminium, le plomb, le cuivre, puis sur le carbone et sur le bore n'a pas donné de meilleurs résultats; le silicium a fourni un corps cristallisé qui semble être du siliciure de titane (L. Lévy)⁽⁴⁹⁾.

2° DÉCOMPOSITION DU TÉTRACHLORURE AMMONIACAL. — Le chlorure double de titane ammoniacal chauffé dans un tube traversé par un courant de gaz ammoniac, donne une poudre d'un bleu violet foncé ou des paillettes à éclat de cuivre que Liebig (*loc. cit.*) avait prises pour du titane métallique.

3° DÉCOMPOSITION DU FLUOTITANATE DE POTASSIUM PAR LE SODIUM OU LE POTASSIUM. — Quand on traite à un feu très vif du fluotitanate de potassium par du potassium ou du sodium, on obtient, après lessivage de la masse, une poudre noire [Berzélius⁽⁵⁰⁾, Wöhler⁽⁵⁷⁾]. Wöhler et Deville⁽⁵⁰⁾, pour empêcher l'action de l'azote de l'air et éviter la formation d'un azoture, ont effectué la réduction de ce sel dans un courant d'hydrogène. Malgré l'addition du zinc au mélange de fluotitanate et de sodium, Merz⁽⁴²⁾ n'obtint également qu'une poudre amorphe.

4° RÉDUCTION DE L'ANHYDRIDE TITANIQUE PAR LE SODIUM, LE MAGNÉSIUM, L'ALUMINIUM, LE CARBONE. — La réduction de l'acide titanique par le magnésium ne donne pas le titane métallique, mais un oxyde inférieur, même lorsque le magnésium est en excès (Winckler)⁽⁵¹⁾. Le sodium donne différents composés, mais pas de métal (O.-V. der Pfordten)⁽⁵²⁾.

L'aluminothermie n'a pu donner à Stavenhagen et Schuchard⁽⁵³⁾ de titane pur.

La réduction de l'acide titanique par le charbon ne peut être totale qu'au four électrique; elle a été effectuée par H. Moissan⁽⁵⁴⁾, qui a préparé ainsi un produit fondu absolument exempt d'oxygène, de sodium, d'azote, d'aluminium, de silicium, et ne contenant comme impuretés qu'une petite quantité de carbone.

Préparation. — Le titane s'obtient en réduisant au four électrique l'acide titanique par le charbon.

La préparation est assez difficile; si l'on soumet le mélange à un courant de 100 amp. et de 60 volts on obtient un sous-oxyde fondu; si le courant est de 300 à 350 amp. avec le même voltage c'est l'azoture Ti^2Az^2 qui se forme; il faut opérer avec un courant de 1000 à 1200 amp. sous 60 volts; pour un mélange de 500 à 400 gr. l'opération dure 12 minutes. La masse fondue est formée par une fonte de titane plus ou moins carburée recouverte d'une couche jaunâtre d'oxyde. Une chauffe insuffisante donnerait un produit mélangé d'azoture.

Le rendement est d'environ 200 gr.

An. Ch. Ph. (5)-52-92-1858. — ⁽⁵¹⁾ WINCKLER, Ber. Chem. Gesell. 23-2660-1890. — ⁽⁵²⁾ O.-V. DER PFORDTEN, *Loc. cit.* — ⁽⁵³⁾ STAVENHAGEN ET SCHUCHARD, Ber. Chem. Gesell.

L'acide titanique peut être remplacé par du rutile convenablement choisi.

La fonte est plus ou moins riche en carbone suivant les conditions dans lesquelles la réduction s'est effectuée.

Le tableau suivant résume ces conditions

	Ampères.	Volts.	Temps de chauffe.	Carbone.	Cendres.
Rutile + Charbon	1000	70	15 ^m	15,3 %	5,5
—	1200	70	12 ^m	11,2	2,0
—	1000	60	12 ^m	8,2	2,4
Ti O ₂ + Charbon	1100	70	10 ^m	7,7	4,5
Carb. de titane + Oxyde	2000	60	9 ^m	4,8	2,1

La fonte mélangée de nouveau avec de l'anhydride titanique, puis chauffée dans les mêmes conditions en opérant rapidement, donne du titane sans azote ni silicium; il contient 2 pour 100 de carbone (H. Moissan, *l. c.*).

Propriétés physiques. — Le titane fondu possède une cassure d'un blanc brillant; il raye facilement le cristal de roche et l'acier et peut se réduire en poudre au mortier d'Abich, puis au mortier d'agate.

Sa densité est de : 4,87 (H. Moissan).

Sa chaleur spécifique a été déterminée par Nilson et Pettersson ⁽⁵⁵⁾.

de 0° à 100°	0,1125
— 0° à 211°	0,1280
— 0° à 501,5	0,1485
— 0° à 440°	6,1620

Le titane ne possède pas de pouvoir émanant radioactif (E. Rutherford et Soddy) ^(55 a).

Le spectre du titane a été déterminé et étudié par R. Thalen ⁽⁵⁶⁾, et Cornu ⁽⁵⁷⁾ qui, par sa comparaison avec le spectre solaire en ont déduit l'existence de ce corps simple dans la matière solaire, par Angström ⁽⁵⁸⁾, Capron ⁽⁵⁹⁾, Troost et Hautefeuille ⁽⁶⁰⁾, Williams ⁽⁶¹⁾, Exner et Kaschek ⁽⁶²⁾, Frost ⁽⁶³⁾, B. Hasselberg ⁽⁶⁴⁾, W.-I. Humphreys ⁽⁶⁵⁾, Fowler ⁽⁶⁶⁾ qui l'a comparé au spectre de certaines étoiles; par Liveing et J. Dewar ⁽⁶⁷⁾ qui signalèrent la coïncidence de différentes raies spectrales du titane avec celles du fer.

35-909-11-1902; B. Soc. Ch. (5)-28-518-1902. — ^(55 a) E. RUTHERFORD et SODDY. Z. Physik. Ch. 42-81-1902; B. Soc. Ch. (5)-32-1904. — ⁽⁵⁴⁾ H. MOISSAN. C. R. 120-290-1895; An. Ch. Ph. (7)-9-229-1896. — ⁽⁵⁵⁾ NILSON et PETERSSON. Z. ph. Chem. 1-27-1887; Tabellen Landolt 320-1894. — ⁽⁵⁶⁾ THALEN. An. Ch. Ph. (4)-18-202-1869; Nova acta Reg. Soc. Sc. Upsal (3)-6-1868. — ⁽⁵⁷⁾ CORNU. J. de l'École polytechnique 52-1883. — ⁽⁵⁸⁾ ANGSTRÖM. Index des spectres de Marshall. — ⁽⁵⁹⁾ CAPRON. Photogr. spectra. London 47-1877; Smithsonian Miscellaneous collections 346-1888. — ⁽⁶⁰⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 73-620-1871; B. Soc. Ch. (2)-16-229-1871. — ⁽⁶¹⁾ WILLIAMS. Smithsonian Miscellaneous 346-1888. — ⁽⁶²⁾ EXNER et KASCHKEK. Wiener Anzeiger 13-19-1898. — ⁽⁶³⁾ FROST. Smithsonian Miscellaneous 365-1902. — ⁽⁶⁴⁾ HASSELBERG. Acad. des Sc. de Suède 28-n° 1-1895. — ⁽⁶⁵⁾ HUMPHREYS. *id.* — ⁽⁶⁶⁾ FOWLER. Proc. Roy. Soc. 73-219-1904; Chem. Centr. Bl. 1326-1904. — ⁽⁶⁷⁾ LIVEING et J. DEWAR. An. Ch. Ph.

Propriétés chimiques. — Le chlore attaque le titane à 2 pour 100 de carbone à $+ 550^{\circ}$ pour donner du tétrachlorure; le brome à $+ 560^{\circ}$; l'iode au-dessus.

L'oxygène se combine à 610° avec incandescence, le soufre ne le fait qu'au ramollissement du verre; il brûle dans un courant d'azote à 800° , dans la vapeur de phosphore à 1000 ; le carbone donne au four électrique un carbure défini, l'excès se dépose sous forme de graphite.

Le bore et le silicium donnent un borure et un siliciure à la température du four électrique.

Le titane s'allie au fer, au plomb, au cuivre, à l'étain, au chrome (II. Moissan, *l. c.*), au cobalt, au tungstène et au molybdène (Stavenhagen et E. Schuchard) ⁽⁶⁸⁾.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout lentement avec dégagement d'hydrogène; la solution est violette.

L'acide nitrique donne de l'acide titanique; l'eau régale agit très rapidement, mais l'acide titanique formé ralentit la réaction.

L'acide sulfurique étendu a une action dissolvante soit à chaud, soit à froid, avec dégagement d'hydrogène; si l'acide est concentré, il se dégage de l'anhydride sulfureux.

Le mélange d'acide azotique et fluorhydrique a une action violente sur cet élément, il entre rapidement en solution.

Les oxydants tels que l'azotate de potassium, le chlorate de potassium, les carbonates alcalins, les mélanges de carbonates et d'azotates alcalins attaquent le titane vers leur point de fusion.

L'eau est décomposée à 800° (II. Moissan) ⁽⁶⁹⁾.

Le titane amorphe absorbe de grandes quantités d'hydrogène; il ne décompose pas l'eau à 100° ; l'alumine et la silice ne sont pas réduites (Schneider) ⁽⁷⁰⁾.

Caractères et analyse. — Les caractères des dissolutions du titane sont différents suivant l'oxyde qui se trouve être en solution; mais, comme il est toujours possible de les ramener à l'état de solutions d'acide titanique, ce sont les principaux caractères de semblables solutions que nous indiquerons. L'hydrogène sulfuré ne donne lieu à aucune réaction; le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité blanc d'hydrate titanique insoluble dans un excès de précipitant; il en est de même pour l'ammoniaque, qui précipite complètement le titane à l'état d'hydrate titanique qui est insoluble dans un excès d'ammoniaque; la dissolution aqueuse de potasse et de soude fournit également un précipité d'hydrate titanique qui est légèrement soluble dans un excès de précipitant.

Les carbonates de potassium, de sodium, d'ammonium précipitent les dissolutions titaniques.

(5)-25-190-1882. — ⁽⁶⁸⁾ STAVENHAGEN et SCHUCHARD. Ber. Chem. Gesell. 32-1513-3064; 35-700-1902. — ⁽⁶⁹⁾ II. MOISSAN. C. R. 120-290-1895; An. Ch. Ph. (7)-9-229-1896. — ⁽⁷⁰⁾ SCHNEIDER. *l.*

Le ferrocyanure y forme un précipité brun foncé sale; celui du ferri-cyanure est blanc verdâtre.

Une lame de zinc provoque dans les solutions acides la réduction de la combinaison titanique pour donner une coloration bleue caractéristique; l'étain, le fer, le cuivre agissent de la même façon.

Parmi les réactions par voie sèche une des plus importantes est celle des carbonates de potassium ou de sodium, à l'état de fusion sur l'anhydride titanique; il y a formation d'une masse qui, reprise par l'eau, ne donne pas traces de titane en solution; il se forme un titanate acide complètement insoluble (H. Rose) ⁽⁷¹⁾.

Le titane se dose, en partant de ses combinaisons titaniques soit par précipitation par l'ammoniaque, soit par précipitation au moyen de l'ébullition de ses solutions sulfuriques.

Quelques précautions sont à prendre : pour la première méthode, voir H. Rose; quant à la seconde, les meilleures conditions dans lesquelles il faut se mettre ont été indiquées par L. Lévy ⁽⁷²⁻⁷³⁾.

Pour séparer les composés titaniques des autres corps simples ou de leurs combinaisons, on se base sur les réactions citées plus haut; dans la majorité des cas, ces séparations sont assez faciles, il faut excepter la séparation de la zirconite et de la silice qui est très difficile.

Outre les méthodes générales, différents procédés de dosage et de séparation ont été indiqués; ce sont ceux de Veller ⁽⁷⁴⁾, de Morgan ⁽⁷⁵⁾; le dosage du titane dans les silicates [D. Forbes ⁽⁷⁶⁾; Th. Scheerer ⁽⁷⁷⁾]; sa séparation d'avec la zirconite (Pisani) ⁽⁷⁸⁾, d'avec le fer et la zirconite [Stromeyer ⁽⁷⁹⁾, G. Werther ⁽⁸⁰⁾, R. Herrman ⁽⁸¹⁾]; sa séparation d'avec le fer [W. Bettel ⁽⁸²⁾, Classen ⁽⁸³⁾, Baskerville ⁽⁸⁴⁾]; son dosage dans les fers, fontes et aciers [Carnot ⁽⁸⁵⁾, Deshayes ^(85 a)]; sa séparation d'avec le manganèse (Dittrich) ⁽⁸⁶⁾; d'avec le niobium et le zirconium (Demarçay) ⁽⁸⁷⁾; d'avec le gallium (Lecocq de Boisbaudran) ⁽⁸⁸⁾; d'avec l'étain [H. Rose ⁽⁷¹⁾, Hilger et Haas ⁽⁸⁹⁾]; d'avec le tungstène (Ed. Defacqz) ⁽⁹⁰⁾.

Poids atomique. — La détermination du poids atomique du titane a été l'objet de nombreux travaux.

C'est d'abord H. Rose ⁽⁹¹⁾ qui le fixe en partant du sulfure, mais il

anorg. Chem. **8**-81 à 97-1895 — ⁽⁷¹⁾ H. ROSE. Traité de chimie analytique 277 à 288, Edit. fr. 1859. — ⁽⁷²⁾ L. LÉVY. C. R. **103**-1074-1886; An. Ch. Ph. (6) **25**-455-1892. — ^(72 b) M. E. PENNINGTON. J. Am. Chem. Soc. **18**-58-1896. — ⁽⁷³⁾ L. LÉVY. C. R. **105**-754-1887. — ⁽⁷⁴⁾ WELLER. Ber. Chem. Gesell. **15**-2592-1883. — ⁽⁷⁵⁾ S. J. MORGAN. Chem. N. **75**-134-1897. — ⁽⁷⁶⁾ D. FORBES. Chem. N. **19**-5-1869; Z. anal. Chem. 5222-1869. — ⁽⁷⁷⁾ TH. SCHEERER. An. Pharm. Chem. Lieb. **112**-178-1859. — ⁽⁷⁸⁾ PISANI. C. R. **59**-298-1864. — ⁽⁷⁹⁾ A. STROMEYER. An. Chem. Pharm. Lieb. **113**-127-1860. — ⁽⁸⁰⁾ G. WERTHER. J. prakt. Chem. **9**-521-1864. — ⁽⁸¹⁾ R. HERRMAN. J. prakt. Chem. **97**-341-1866. — ⁽⁸²⁾ W. BETTEL. Chem. N. **28**-93-1875. — ⁽⁸³⁾ CLASSEN. Ber. Chem. Gesell. **21**-370-1888. — ⁽⁸⁴⁾ BASKERVILLE. J. Am. Chem. Soc. **16**-427-1894. — ⁽⁸⁵⁾ CARNOT. B. Soc. Ch. (5) **13**-589-1895; C. R. **125**-214-1897. — ^(85 a) DESHAYES. B. Soc. Ch. (2) **35**-409-1881. — ⁽⁸⁶⁾ DITTRICH. Ber. Chem. Gesell. **35**-4072-1902. — ⁽⁸⁷⁾ DEMARÇAY. C. R. **100** 740-1885. — ⁽⁸⁸⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. **97**-625-1885. — ⁽⁸⁹⁾ HILGER et HAAS. Ber. Chem. Gesell. **23**-458-1890. — ⁽⁹⁰⁾ ED. DEFACQZ. C. R. **123**-825-1896. — ⁽⁹¹⁾ H. ROSE. An. Ch. Ph. (2) **44**-55-1850; An. Ph. Gilbert. **73**-67 à 129-1825; An. Ph. Chem. Pogg.; **15**-145-1829.

reconnait bientôt que son produit est impur et reprend sa détermination en dosant le chlore du tétrachlorure; il trouve 48,28. ($\text{AgCl} = 143,587$ $\text{Cl} = 55,457$).

Il a été déduit de la densité de vapeur du tétrachlorure pur, par Dumas⁽⁹²⁾.

Demoly⁽⁹³⁾ le détermine en partant du tétrachlorure dans lequel il dose le titane et obtient 56,51 ($\text{Ag} = 107,95 - \text{Cl} 55,457$).

Isidore Pierre reprend cette détermination en 1847. Son procédé consiste à doser, dans le tétrachlorure, le chlore par la méthode de Gay-Lussac, en évaluant le poids d'argent, à l'état d'azotate, nécessaire pour précipiter le chlore contenu dans un poids déterminé de tétrachlorure; il trouva 50,365 comme poids atomique du titane ($\text{Ag} = 107,95$ $\text{Cl} = 55,457$)⁽⁹⁴⁾.

Les méthodes suivies par Thorpe⁽⁹⁵⁾ diffèrent de celle d'Isidore Pierre; ce dernier précipitait le titane par l'ammoniaque dans la liqueur obtenue par l'action de l'eau sur le tétrachlorure et entraînait ainsi du chlore par suite de la formation d'oxychlorures peu solubles.

Thorpe dose directement le chlore dans la solution; le titane ne gênant pas pour ce dosage par le procédé de Gay-Lussac; dans deux séries d'expériences il trouve $\text{Ti} = 48,021$ (moy. de 8 dosages) et $\text{Ti} = 48,018$ (moy. de 5 dosages); dans une nouvelle série d'expériences il décompose le tétrachlorure par l'eau; il évapore la solution et transforme au rouge le résidu en anhydride titanique, il trouve ainsi 47,97 (moy. de 6 dosages). Les chiffres fournis par le tétrabromure sont identiques 48,051 (moy. de 5 dos.), 48,057 (moy. de 4 dos.), 47,989 (moy. de 5 dos.), pour $\text{H} = 1$, ce qui donne comme moyenne générale de 51 dosages $\text{Ti} = 48,015$ ⁽⁹⁶⁾. Les déterminations effectuées par L. Meyer et Seubert⁽⁹⁷⁾ donnent: $\text{Ti} = 48,00$ ($\text{H} = 1$; $\text{O} = 15,95$); par Ostwald⁽⁹⁸⁾: $\text{Ti} = 48,16$ ($\text{O} = 16$); par F.-W. Clarke⁽⁹⁹⁾: $\text{Ti} = 47,88$ ($\text{H} = 1$; $\text{O} = 15,96$).

Le nombre 48,1 est adopté comme poids atomique du titane par la commission internationale.

Valence. — Le titane, par ses combinaisons, se classe parmi les corps tétravalents; il donne des composés du type TiH_4 tels que TiF_4 ; TiCl_4 ; TiO_2 ; TiC . Comme le carbone et le silicium par enchaînement atomique il fournit des combinaisons de la forme Ti^2X^6 telles que Ti^2Cl^6 ; Ti^2O^5 ; Ti^2Az^2 ou encore de la forme TiX^2 telles que Ti^2O^2 ; Ti^2Cl^2 . Le titane se place auprès du carbone par sa valence et se rapproche surtout du silicium par la nature de ses principales combinaisons.

— (92) DUMAS. *Ann. Ch. Ch.* (2)-**44**-288-1850. — (93) DEMOLY. *C. R.* **25**-82-1847; *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **72**-213-1849. — (94) I. PIERRE. *Ann. Ch. Ph.* (5)-**20**-257-1847; *C. R.* **24**-580-1847. — (95) THORPE. *Chem. N.* **48**-251-1883; *Ber. Chem. Gesell.* **16**-5014-1883. — (96) THORPE. *Chem. N.* **51**-260-1885; *J. Chem. Soc.* **47**-108 à 152-1885; *B. Soc. Ch.* (2)-**45**-441-1886. — (97) L. MEYER et SEUBERT. *Die Atomgewichte der Elemente*. Leipzig, 1885; *Pharmaceutische Rundschau von Hoffmann*. New-York, 9 avril 1891. — (98) OSTWALD. *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* **30**-125-1891. — (99) F.-W. CLARKE. *Pharmaceutische Rundschau von Hoffmann*. New-

SESQUIFLUORURE DE TITANE $Ti^3F^6 = 210,2$ (Ti = 43,77 ; F = 54,25)

Ce composé a été isolé par R. Weber⁽¹⁰⁰⁾ qui l'obtenait en faisant passer un courant d'hydrogène sur le fluotitanate de potassium chauffé au rouge ; la masse violette qui en résulte est épuisée par l'eau pour lui enlever le fluorure de potassium et le fluotitanate en excès.

Plus récemment, Hautefeuille⁽¹⁰¹⁾ l'a obtenu en chauffant à température très élevée du fluotitanate de potassium, dans une atmosphère d'hydrogène et de gaz chlorhydrique.

Il se forme aussi en solution aqueuse en réduisant le fluotitanate de potassium dissous par le zinc et l'acide chlorhydrique ou par l'amalgame de sodium [Rammelsberg]⁽¹⁰²⁾, O. V. der Pfordten⁽¹⁰³⁾.

Acide trifluotitanique $Ti^3F^6, 2HF$. — Cet acide n'a pas été isolé, mais plusieurs de ses sels ont été obtenus ; ils se préparent par le mélange des fluorures composants en solution ou par réduction des fluotitanates ordinaires [Piccini⁽¹⁰⁴⁾, Rammelsberg⁽¹⁰²⁾, O. V. d. Pfordten⁽¹⁰³⁾].

TETRAFLUORURE DE TITANE $TiF^4 = 124,1$ (Ti = 38,76 ; F = 61,24)

Historique. — La distillation de mélange d'acide titanique de fluorure de calcium et d'acide sulfurique, effectuée dans une cornue de plomb, donne de petites quantités d'une huile jaune qui était regardée comme du tétrafluorure de titane (Unverdorben)⁽¹⁰⁵⁾. Marignac⁽¹⁰⁶⁾, en distillant du fluotitanate de magnésic dans une cornue de platine, a obtenu dans le col de la cornue un produit blanc, léger, assez abondant, très avide d'eau ; la solution aqueuse de ce produit s'est prise en une masse gélatineuse par concentration. Il se forme encore en chauffant au rouge vil du titanofluorure de baryum (Emich)^(106 a).

Préparation. — Le tétrafluorure de titane peut se préparer par action directe des éléments (H. Moissan)⁽¹⁰⁷⁾, ou encore en faisant réagir l'acide fluorhydrique sur le métal ou l'acide fluorhydrique sur le tétrachlorure.

Cette dernière réaction a permis à Ruff et Ipsen⁽¹⁰⁸⁾ de l'obtenir assez facilement ; la réaction qui déjà commence à la température ordinaire est plus rapide entre 100° et 120°.

L'opération s'effectue dans un creuset de platine dont le couvercle en plomb est muni de deux tubulures ; si l'on en maintient la température

York 9. — ⁽¹⁰⁰⁾ R. WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **120**-291-1863. — ⁽¹⁰¹⁾ HAUTEFEUILLE. C. R. **57**-148-1863 ; C. R. **59**-188-1864. — ⁽¹⁰²⁾ RAMMELSBURG. Jahresb. **280**-1874. — ⁽¹⁰³⁾ O. V. DER PFORDTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **237**-225-1887. — ⁽¹⁰⁴⁾ PICCINI. C. R. **97**-1064-1883 ; Ber. Chem. Gesell. **18**-257-1885. — ⁽¹⁰⁵⁾ UNVERDORBEN. Encyclopédie chimique de Fremy (Titane) 197 ; New. J. der Pharm. **9**-1 à 52. — ⁽¹⁰⁶⁾ MARIGNAC. An. Min. (5)-**15**-258-1859. — ^(106 a) EMICH. Monatshefte f. Chem. **25**-907-1904. — ⁽¹⁰⁷⁾ H. MOISSAN. C. R. **120**-293-1895. — ⁽¹⁰⁸⁾ RUFF et IPSEN. Ber. Chem. Gesell. **36**-1777-1905 ; B. Soc. Ch., **32**-612-1904.

vers le point de formation du tétrafluorure (120°), il reste au fond du creuset [Ruff et Ipsen⁽¹⁰⁸⁾, Ruff et Plato^(108 a)].

Propriétés. — Il est formé d'une masse blanche, transparente, dure, sublimable vers 400° ou d'un sublimé blanc; sa densité à 20° est 2,798; il bout à 284°; sa densité de vapeur est de 128,8-129,7 (Ruff et Plato)^(108 a); il est très hygroscopique, soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu; insoluble dans l'éther.

Le silicium ainsi que le cuivre le décomposent pour donner du trifluorure.

Certains métaux, le sodium, le magnésium, l'aluminium, le réduisent pour laisser du titane amorphe; il en est de même du bore. L'eau donne un hydrate.

Avec l'hydrogène sulfuré il y a double décomposition, et formation de sulfure de titane et d'acide fluorhydrique. L'ammoniac se combine directement au tétrafluorure; l'acide sulfurique le détruit complètement pour donner par évaporation un résidu d'anhydride titanique.

— $TiF^4 \cdot 2H^2O$. — La dissolution de l'acide titanique dans l'acide fluorhydrique évaporé laisse un résidu sirupeux qui abandonne des cristaux d'hydrate de tétrafluorure (Berzélius)⁽¹⁰⁹⁾; la dissolution de l'acide titanique dans l'acide fluorhydrique ne donne en effet pas le sesquifluorure, mais le tétrafluorure (Glatzel)⁽¹¹⁰⁾.

Cet hydrate s'obtient facilement en traitant le tétrafluorure préparé comme il a été dit précédemment par l'eau; on l'isole par évaporation de la dissolution aqueuse (Ruff et Ipsen)⁽¹⁰⁸⁾.

Acide fluotitanique TiF^6H^2 . — La dissolution de l'acide titanique ou du tétrafluorure dans l'acide fluorhydrique est considérée comme une solution d'acide fluotitanique (Berzélius)⁽¹⁰⁹⁾.

D'après Kowalewsky⁽¹¹¹⁾ la solution de l'anhydride titanique dans l'acide fluorhydrique concentré donne l'acide fluotitanique qui, d'après lui, serait moins stable que l'acide fluosilicique.

Les oxydes, les carbonates, les fluorures métalliques forment, avec cet acide, des fluotitanates qui sont isomorphes des fluosilicates et des fluostanates [Marienac⁽¹¹²⁾, Berzélius⁽¹⁰⁹⁾, R. Weber⁽¹¹³⁾].

BICHLORURE DE TITANE $TiCl^2 = 119$ (Ti: 40,42; Cl: 59,58)

HISTORIQUE. — Il a été isolé pour la première fois par Friedel et Guérin⁽¹¹⁴⁾, en décomposant le sesquichlorure par la chaleur.

PRÉPARATION. — Il se prépare en se servant de cette réaction. A la

— ^(108 a) RUFF et PLATO. Ber. Chem. Gesell. **37**-675-1903; B. Soc. Ch. **32**-765-1904. — ⁽¹⁰⁹⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **4**-3-1825. — ⁽¹¹⁰⁾ GLATZEL. Ber. Chem. Gesell. **9**-1829-1877. — ^(110 a) MERZ. Chem. Centr. Bl. 756-1875. — ⁽¹¹¹⁾ KOWALEWSKY. Z. anorg. Chem. **25**-189 à 195-1900. — ⁽¹¹²⁾ MARIENAC. An. Min. (5)-**15**-228-1859; An. Ch. Ph. (5)-**60**-504-1860. — ⁽¹¹³⁾ R. WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **120**-287-1865. — ⁽¹¹⁴⁾ FRIEDEL et GUÉRIN. C. R.

température d'ébullition du soufre, le sesquichlorure se dédouble en tétrachlorure et en dichlorure; son obtention est délicate, et il est difficile de l'avoir pur, débarrassé complètement du sesquichlorure et de l'oxychlorure (Friedel et Guérin)⁽¹¹⁷⁾.

On l'obtient également par l'action du sodium ou de son amalgame sur le tétrachlorure; la réaction s'effectue à la température ordinaire (O. V. der Pfordten)⁽¹¹⁶⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le bichlorure de titane est une poudre noire, volatile au rouge dans un courant d'hydrogène; il est très avide d'eau; il la décompose ainsi que l'alcool à 99° avec dégagement d'hydrogène; il est attaqué par le brome pour donner un chlorobromure (Friedel et Guérin)⁽¹¹⁷⁾.

SESQUICHLORURE DE TITANE $Ti^2 Cl^6 = 508,9$ (Ti : 31,45; Cl : 68,85)

Historique. — Ce composé, préparé pour la première fois par Ebelmen⁽¹¹⁶⁾, se forme dans un assez grand nombre de réactions : réduction du tétrachlorure de titane par l'hydrogène au rouge (Ebelmen); par l'argent vers 180°-200° (Friedel et Guérin)⁽¹¹⁷⁾; par l'amalgame de sodium à froid; il se forme du bichlorure qui réagit sur le tétrachlorure (O. V. der Pfordten)⁽¹⁰⁵⁾.

Préparation. — Le sesquichlorure de titane anhydre se prépare par la méthode d'Ebelmen : des vapeurs de tétrachlorure de titane entraînées par un courant d'hydrogène passent dans un tube de porcelaine ou de verre chauffé au rouge; l'air de l'appareil est préalablement chassé par un courant d'hydrogène; le sesquichlorure se dépose dans la partie froide du tube placée en dehors du fourneau; pour le séparer de la petite quantité de tétrachlorure qui s'est condensée en même temps, on chauffe légèrement la partie du tube où se trouve le sesquichlorure tout en maintenant le courant d'hydrogène. Pour l'obtenir par voie humide on traite une solution très chlorhydrique de tétrachlorure de titane par l'étain en grenailles. La solution débarrassée de l'étain par l'hydrogène sulfuré et concentrée dans le vide laisse déposer de belles aiguilles violettes de sesquichlorure (Knecht)⁽¹¹⁸⁾.

Propriétés. — Le sesquichlorure de titane préparé par voie sèche se présente sous la forme d'écaillés violettes non volatiles, douées d'un grand éclat, ne fumant pas à l'air quand il est pur, décomposables par la chaleur en tétrachlorure et en bichlorure; le brome donne des chlorobromures et peut-être du tétrabromure (Friedel et Guérin)⁽¹¹⁷⁾. Préparé par voie humide il est formé de belles aiguilles violettes déliquescentes qui fument à l'air; quel que soit son mode de préparation, il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

82-509 et 972-1876; An. Ch. Ph. (5)-8-24 à 45-1876. — ⁽¹¹³⁾ O. V. DER PFORDTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 237-217-1887; Ber. Chem. Gesell. 22-2072-1889. — ⁽¹¹⁶⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (5)-20-385-1847. — ⁽¹¹⁷⁾ FRIEDEL et GUÉRIN. C. R. 84-889-1873; An. Ch. Ph.

SESQUICHLORURE DE TITANE HYDRATÉ

La solution de sesquichlorure peut s'obtenir soit par l'action directe de l'eau sur le composé anhydre, soit par la dissolution du titane métallique dans l'acide chlorhydrique [R. Weber⁽¹¹⁹⁾, Glatzel⁽¹²⁰⁾, Rammelsberg⁽¹²¹⁾], ou en réduisant les dissolutions chlorhydriques d'acide titanique [Fuchs⁽¹²²⁾, Pisani⁽¹²³⁾, Rammelsberg⁽¹²¹⁾, O. V. der Pfordten⁽¹²⁴⁾], ou les solutions chlorhydriques de tétrachlorure par le zinc ou par l'électrolyse (Knecht)⁽¹¹⁸⁾.

Cette solution aqueuse est violette; elle précipite par la potasse, la soude ou l'ammoniaque en donnant un produit noir qui est extrêmement oxydable (Voir oxydes de titane).

Cette dissolution est très réductrice; elle précipite l'or, l'argent, le mercure, de leurs solutions, à l'état métallique, ramène les sels cuivriques et ferriques à l'état de sels cuivreux et ferreux (Ebelmen)⁽¹¹⁸⁾; donne des chlorures doubles avec les chlorures alcalins (Piccini)⁽¹²⁵⁾. Avec le sulfate de cuivre elle donne de l'oxyde cuivreux et même du cuivre; les corps organiques nitrés sont ramenés partiellement ou totalement à l'état amines; les azoïques, les couleurs d'aniline, l'indigotine sont décolorées, etc. (Knecht)⁽¹¹⁸⁾.

— $Ti^2Cl^6, 8H^2O$. — La solution violette devient rouge cerise; le liquide peu limpide laisse déposer un sel vert qui est le sesquichlorure à 8 mol. d'eau (Glatzel)⁽¹²⁰⁾.

— $Ti^2Cl^6, 6H^2O$. — Il se prépare en traitant une solution à 50 pour 100 de tétrachlorure par un courant électrique; le liquide violet intense obtenu est traité par un courant de gaz chlorhydrique sec en refroidissant fortement; on obtient un précipité cristallin qui est desséché au-dessus de la chaux.

C'est un sel violet très soluble dans l'eau, presque déliquescent, qui s'oxyde lentement à l'air sec et rapidement à l'air humide [Polidori⁽¹²⁶⁾, Stähler^(126 a)].

TÉTRACHLORURE DE TITANE $TiCl^4 = 189,9$ (Ti : 25,35; Cl : 74,67)

Historique. — Il a été obtenu pour la première fois par S. Georges⁽¹²⁷⁾ qui le prit pour un perchlorure; il faisait passer un courant de chlorure sur ce que l'on considérait alors comme du titane métallique et qui n'était que du carboazoture. Wöhler montra qu'il se produit⁽¹²⁸⁾ en

(5)-8-24 à 45-1876. — (118) KNECHT. Ber. Chem. Gesell. 36-166-1903; B. Soc. Ch. (3)-30-676-1903. — (119) R. WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 120-290-1863. — (120) E. GLATZEL. Ber. Chem. Gesell. 9-1829-1877. — (121) RAMMELSBURG. Jahresb. 280-1874. — (122) FUCHS. An. Chem. Pharm. Lieb. 46-319-1843. — (123) PISANI. C. R. 59-301-1864. — (124) O. V. DER PFORDTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 237-217-1887. — (125) PICCINI. Z. anorg. Chem. 10-458-1895. — (126) POLIDORI. Z. anorg. Chem. 19-306-1899. — (126 a) STÄHLER. Ber. Chem. Gesell. 37-4405-1904; B. Soc. Ch. (3)-34-325-1905. — (127) S. GEORGES. An. Ph. Chem. Pogg. 3-

même temps du chlorure de cyanogène; il se forme également du tétrachlorure par l'action du gaz chlorhydrique sur le métal (Merz)⁽¹²⁹⁾ ou par l'action du chlore sur un mélange d'acide titanique et de charbon (Dumas⁽¹³³⁾, Friedel et Guérin⁽¹⁴⁷⁾, I. Pierre⁽¹⁵¹⁾, Demoly⁽¹⁵²⁾, C. Watts et A. Bell⁽¹⁵³⁾) ou par l'action du tétrachlorure de carbone sur l'acide titanique (Demarçay)⁽¹⁵⁴⁾.

Préparation. — On fait passer un courant de chlore sec sur du titane, de la fonte de titane ou du carbure (H. Moissan)⁽¹⁰⁷⁾, ou sur un mélange d'acide titanique ou de rutil avec du charbon.

La réaction s'effectue au rouge. Le produit liquide obtenu est purifié par rectification et débarrassé des dernières traces de chlore par agitation avec du mercure (Dumas)⁽¹⁵⁰⁾ ou avec du cuivre (Wöhler)⁽¹⁵⁵⁾ ou en le traitant par le potassium (H. Rose)⁽¹⁵⁶⁾ ou par l'amalgame de sodium [O. V. der Pfordten⁽¹⁵⁷⁾, R. Wagner⁽¹⁵⁸⁾].

Propriétés. — Le tétrachlorure de titane est un liquide, presque incolore; fortement réfringent, fumant à l'air, et d'une odeur piquante. Il bout à 155° sous pression de 763^{mm} (Dumas)⁽¹⁵⁰⁾, à 156° sous pression 762^{mm} (I. Pierre)⁽¹⁵¹⁾, à 155° [Duppa⁽¹⁵⁹⁾, Gustavson⁽¹⁴⁰⁾] à 156°,41 (Thorpe)⁽¹⁴⁴⁾, à 154°,8 sous pression de 755^{mm} (Emich); il se solidifie à — 25° (Emich)^(106 a); sa densité à 0° est 1,7604 (Thorpe)⁽¹⁴²⁾, de 1,761 (I. Pierre)⁽¹⁵⁵⁾; la densité de sa vapeur est : 6,856 (Dumas)⁽¹⁴⁴⁾; sa chaleur spécifique de 15° à 98° est de 0,11990 (Regnault)⁽¹⁴⁵⁾; son spectre a été étudié par Becquerel⁽¹⁴⁶⁾, de même que sa rotation magnétique⁽¹⁴⁷⁾, son magnétisme spécifique⁽¹⁴⁸⁾ et ses indices de réfraction⁽¹⁴⁹⁾ (Becquerel). L'hydrogène réduit le tétrachlorure de titane en donnant le sesquichlorure (Ebelmen)⁽¹¹⁶⁾. L'oxygène donne un oxychlorure (Troost et Hautefeuille)⁽¹⁵⁰⁾.

Les métaux alcalins, le potassium ou le sodium, le ramènent à l'état de titane (Robinson et Hutchinson)⁽¹⁵¹⁾; à la température ordinaire c'est le dichlorure qui se forme (O. V. der Pfordten)⁽¹⁵²⁾; l'argent ne le réduit que partiellement pour laisser du sesquichlorure (Friedel et Guérin)⁽¹¹⁷⁾.

L'addition d'acide chlorhydrique au tétrachlorure de titane donne

171-1825; An. Phil. 18-1825. — ⁽¹²⁹⁾ WÖHLER. An. Ch. Ph. (3)-29-166-1850. — ⁽¹²⁹⁾ MERZ. J. prakt. Chem. 99-157-1866; B. Soc. Ch. 7-400-1867. — ⁽¹⁵⁰⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-33-788-1826. — ⁽¹⁵¹⁾ I. PIERRE. An. Ch. Ph. (3)-20-21-1847. — ⁽¹⁵²⁾ DEMOLY. Jahresb. 269-1840. — ⁽¹⁵³⁾ C. W. WATTS et A. BELL. Jahresb. 192-1878. — ⁽¹⁵⁴⁾ DEMARÇAY. C. R. 104-111-1887. — ⁽¹⁵⁵⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 73-56-1850. — ⁽¹⁵⁶⁾ H. ROSE. An. Ch. Ph. (2)-44-55-1850; An. Ph. Ch. Pogg. 15-145-1829. — ⁽¹⁵⁷⁾ O. V. DER PFORDTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 237-202-1887. — ⁽¹⁵⁸⁾ R. WAGNER. Ber. Chem. Gesell. 21-960-1888; B. Soc. Ch. (3)-50-277-1888. — ⁽¹⁵⁹⁾ DUPPA. C. R. 42-553-1856; An. Ch. Ph. (3)-47-164-1856. — ⁽¹⁴⁰⁾ GUSTAVSON. An. Ch. Ph. (5)-2-200-1874. — ⁽¹⁴⁴⁾ THORPE. Tabellen Landolt 157-1894. — ⁽¹⁴²⁾ THORPE. *id.* ⁽¹⁴⁵⁾ I. PIERRE. *id.* — ⁽¹⁴⁴⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-33-588-1826; An. Ch. Ph. (2)-44-288-1850. — ⁽¹⁴⁵⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-1-129-1841; An. Ph. Chem. Pogg. 53-60 à 243-1841. — ⁽¹⁴⁶⁾ BECQUEREL. C. R. 85-1227-1877. — ⁽¹⁴⁷⁾ BECQUEREL. An. Ch. Ph. (5)-12-35-1877. — ⁽¹⁴⁸⁾ BECQUEREL. *id.* p. 41. — ⁽¹⁴⁹⁾ BECQUEREL. *id.* p. 82. — ⁽¹⁵⁰⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 74-111-1872; An. Ch. Ph. (5)-7-469-1876. — ⁽¹⁵¹⁾ ROBINSON et HUTCHINSON. Am. Chem. J. 6-74-1884. — ⁽¹⁵²⁾ O. V. DER PFORDTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 237-201 à 235-1887;

d'après Kowalewsky ⁽¹⁵³⁾ un acide complexe $TiCl^4H^2$; d'après O. V. der Pfordten ⁽¹⁵²⁾ on aurait affaire à des chlorhydrines. (Voir plus loin aux composés oxygénés.)

Traité par l'eau froide il se dissout, mais une élévation de température trouble la liqueur claire pour donner un dépôt d'oxychlorure (Thorpe) ⁽¹⁴²⁾; cette solution aqueuse n'est pas réduite par l'étain (Wölher) ⁽¹⁵⁵⁾; acidulée très fortement et évaporée, elle laisse déposer des cristaux qui ont pour formule $TiCl^4, 5H^2O$ qui sont très hygroscopiques, ils perdent dans le vide $2H^2O$ [Demoly ⁽¹⁵²⁾, O. V. der Pfordten ⁽¹⁵⁷⁾].

Kowalewsky ⁽¹⁵³⁾ a étudié les équilibres qui s'établissent dans l'action de l'eau sur le tétrachlorure de titane.

L'hydrogène sulfuré gazeux donne suivant les conditions de la réaction, soit du trichlorure, soit du chlorosulfure, soit du bisulfure (O. V. der Pfordten) ⁽¹⁵⁸⁾.

L'ammoniac gazeux donne avec le tétrachlorure de titane : $TiCl^4, 6AzH^3$ (Rosenheim et Schütte) ⁽¹⁵⁹⁾, il en est de même de l'hydrogène phosphoré gazeux (H. Rose) ⁽¹⁶⁰⁾.

Le tétrachlorure de titane réagit dans une foule de circonstances sur des chlorures et composés métalloïdiques et métalliques, sur les substances organiques à fonctions les plus diverses, pour donner de très nombreuses combinaisons. Nous citerons les combinaisons du tétrachlorure avec l'alcool (Demoly) ⁽¹⁶¹⁾; avec l'éther [Kuhlman ⁽¹⁶²⁾, O. V. der Pfordten ⁽¹⁶³⁾, A. Bertrand] ⁽¹⁶⁴⁾; avec les éthers anhydres (Benson) ⁽¹⁶⁵⁾; avec le phénol (Schumann) ⁽¹⁶⁶⁾; sur les iodures alcooliques [[Cahours ⁽¹⁶⁷⁾, Paterno et Peratoner ⁽¹⁶⁸⁾]; sur les éthers titaniques (Demarçay) ⁽¹⁶⁹⁾; sur l'anisol [Blondel ⁽¹⁷⁰⁾, Kling ⁽¹⁷¹⁾]; sur les chlorures d'acétyle et de benzoyle (A. Bertrand) ⁽¹⁷²⁾; sur les acides acétique (A. Bertrand) ⁽¹⁷³⁾; tartrique, malique, citrique et leurs sels [Pechard ⁽¹⁷⁴⁾, Berg ⁽¹⁷⁵⁾, Henderson et Whitehead ⁽¹⁷⁶⁾].

Acide chlorotitanique $TiCl^4H^2$. — La solution que l'on obtient par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le tétrachlorure contient vraisemblablement l'acide chlorotitanique (Kowalewsky) ⁽¹⁷⁷⁾. De même, quand on traite l'acide titanique par l'acide chlorhydrique alcoo-

Ber. Chem. Gesell. **21**-1708-1888. — ⁽¹⁵³⁾ KOWALEWSKY. Z. anorg. Chem. **25**-189 à 195-1900. — ⁽¹⁵⁵⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. **85**-253-1853. — ⁽¹⁵⁷⁾ O. V. DER PFORDTEN. Ber. Chem. Gesell. **21**-1713-1888. — ⁽¹⁵⁸⁾ O. V. DER PFORDTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **234**-257 à 299-1886. — ⁽¹⁵⁹⁾ ROSENHEIM et SCHÜTTE. Z. anorg. Chem. **24**-239 à 257-1900-1901; B. Soc. Ch. (3)-**26**-279-1901. — ⁽¹⁶⁰⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **24**-141-1852. — ⁽¹⁶¹⁾ DEMOLY. Jahrb. **271**-1849. — ⁽¹⁶²⁾ KUHLMAN. B. Soc. Ch. (2)-**33**-565-1880. — ⁽¹⁶³⁾ O. V. DER PFORDTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **237**-206-1887. — ⁽¹⁶⁴⁾ A. BERTRAND. B. Soc. Ch. (3)-**33**-566-1880. — ⁽¹⁶⁵⁾ G. BENSON. Chem. N. **31**-65-1875. — ⁽¹⁶⁶⁾ A. SCHUMANN. Ber. Chem. Gesell. **21**-1070-1888. — ⁽¹⁶⁷⁾ CAHOUS. An. Ch. Ph. (5)-**62**-257-1861. — ⁽¹⁶⁸⁾ PATERNO et PERATONER. Ber. Chem. Gesell. **22**-467-1889. — ⁽¹⁶⁹⁾ DEMARÇAY. C. R. **76**-1414-1875; C. R. **80**-51-1875. — ⁽¹⁷⁰⁾ BLONDEL. B. Soc. Ch. (3)-**19**-190-1898. — ⁽¹⁷¹⁾ KLING. B. Soc. Ch. **19**-190-1898. — ⁽¹⁷²⁾ A. BERTRAND. B. Soc. Ch. (2) **33**-403-1880; (2)-**34**-631; (2)-**33**-252-1880. — B. Soc. Ch. (2)-**34**-631-1880 et **33**-252-1880. — ⁽¹⁷⁴⁾ PECHARD. C. R. **116**-1513-1895. — ⁽¹⁷⁵⁾ BERG. Z. anorg. Chem. **15**-528-1898. — ⁽¹⁷⁶⁾ HENDERSON et WHITEHEAD. J. Chem. Soc. **75**-542-1899. — ⁽¹⁷⁷⁾ KOWALEWSKY. Z. anorg. Chem. **25**-189-1900. — ⁽¹⁷⁸⁾ ROSENHEIM et SCHÜTTE. Z. anorg.

lique ou éthéré, on obtient une liqueur jaunâtre qui contient cet acide (Rosenheim et Schütte) ⁽¹⁷⁸⁾.

Chlorure de titane ammoniacal $TiCl^4.4AzH^3$. — Le tétrachlorure de titane absorbe avec une très grande facilité le gaz ammoniac sec, cette absorption est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur; il est nécessaire de remuer et de broyer fréquemment la masse pour arriver à la saturation totale (H. Rose) ⁽²⁰⁵⁾.

Il se formerait également par la décomposition à l'air du composé $TiCl^4.6AzH^3$ qui perdrait $2AzH^3$ (Rosenheim et Schütte) ⁽¹⁷⁸⁾. Ce composé est rouge brun très hygroscopique, se décompose sous l'action de la chaleur en donnant de l'azote (H. Rose) ⁽²⁰⁵⁾. Sous l'action de l'ammoniac liquide il donne un corps amorphe qui est le *tétramidure de titane* $Ti(AzH^3)^4$ (Blix et Wirbelauer) ^(205 a).

— $TiCl^4.6AzH^3$. — Persoz ⁽²⁰⁶⁾, en opérant d'une manière à peu près semblable à celle de Rose, a obtenu un composé auquel il a attribué une formule différente. Ce produit est jaune.

Quand on fait passer le gaz ammoniac dans du tétrachlorure de titane dissous dans l'éther anhydride, il se forme une poudre brune qui a pour formule $TiCl^4.6AzH^3$; elle se décompose au contact de l'air (Rosenheim et Schütte) ⁽¹⁷⁸⁾.

SESQUIBROMURE DE TITANE HYDRATÉ $Ti^2Br^6H^2O$

Le bromure de titane est dissous dans l'acide bromhydrique à 20 pour 100; la solution obtenue soumise à l'électrolyse donne une bouillie cristalline violette (Stähler) ^(126 a).

TÉTRABROMURE DE TITANE $TiBr^4 = 567,94$ (Ti : 13,07; Br : 86,95)

HISTORIQUE. — Ce composé a été isolé et préparé pour la première fois par Duppa ⁽¹⁷⁹⁾.

PRÉPARATION. — Il s'obtient en faisant passer des vapeurs de brome sur un mélange intime d'acide titanique et de charbon, porté au rouge; le produit condensé est distillé sur du mercure pour lui enlever l'excès de brome (Duppa) ⁽¹⁷⁹⁾; on peut encore le préparer en faisant agir l'acide bromhydrique gazeux sur le tétrachlorure (Thorpe) ⁽¹⁸⁰⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le tétrabromure de titane est un corps solide, légèrement jaune, très bien cristallisé et très hygroscopique

Sa densité est de 2,6; il fond à 39° et bout à 250° (Duppa). L'eau le décompose pour donner, au bout de quelque temps, une liqueur

Chem. 26-259-1901. — ⁽¹⁷⁹⁾ DUPPA, C. R. 42-555-1856; An. Ch. Ph. (3)-47-164-1856.
— ⁽¹⁸⁰⁾ THORPE, J. Chem. Soc. 47-126-1885. — ⁽¹⁸¹⁾ FRIEDEL et GUÉRIN, An. Ch. Ph. (5)-8-

claire contenant de l'acide bromhydrique et un dépôt d'acide titanique (Thorpe) ⁽¹⁴²⁾.

Acide bromotitanique $TiBr^oII^2$. — Ce composé n'a pas été isolé; sa solution s'obtient en faisant passer un courant de gaz bromhydrique dans une solution alcoolique ou étherée de tétrabromure; la solution aqueuse est rouge vif (Rosenheim et Schütte) ⁽¹⁷⁸⁾.

Chlorobromures de titane. 1° $TiBrCl^2$. — Le brome réagit sur le sesquichlorure de titane pour donner des chlorobromures. L'un d'eux est un composé bouillant à 154° et fumant à l'air qui a pour formule $TiBrCl^2$ (Friedel et Guérin) ⁽¹⁸¹⁾.

2° $TiBr^2Cl^2$. — Le bichlorure de titane, chauffé avec du brome, donne un liquide bouillant à 170° qui paraît être le chlorobromure $TiBr^2Cl^2$ (Friedel et Guérin).

SESQUIIODURE DE TITANE HYDRATÉ $Ti^2I^6, 6H^2O$

Ce composé se prépare comme le bromure correspondant. C'est un sel violet extrêmement altérable (Stähler) ^(126 a).

TÉTRAIODURE DE TITANE $TiI^4 = 555,5$ (Ti : 8,66; I : 91,34)

HISTORIQUE. — Ce tétraiodure a été découvert par R. Weber ⁽¹⁸²⁾.

PRÉPARATION. — Il peut s'obtenir par l'action de l'iode sur le titane amorphe (R. Weber); mais c'est Hautefeuille ⁽¹⁸³⁾ qui l'a préparé pur en faisant agir l'acide iodhydrique gazeux bien sec sur le tétrachlorure.

Le gaz iodhydrique arrive sur le tétrachlorure chauffé légèrement; la température est ensuite élevée jusqu'à ébullition du produit et l'iodure formé est distillé plusieurs fois dans un courant d'hydrogène jusqu'à ce que sa vapeur n'offre plus la moindre trace violette.

Le tétraiodure s'obtient encore en faisant passer dans un tube chauffé au rouge très sombre un mélange de chlorure de titane, d'hydrogène et de vapeur d'iode, mais le composé obtenu est moins pur (Hautefeuille) ⁽¹⁸³⁾.

Acide iodotitanique. — Ce composé non encore isolé s'obtient en solution par l'action de l'acide iodhydrique fumant sur l'hydrate d'acide titanique; c'est un liquide rouge sombre presque noir (Rosenheim et Schütte) ⁽¹⁷⁸⁾.

Combinaisons du titane avec l'oxygène. — Les composés oxy-

24-1876. — ⁽¹⁸²⁾ R. WEBER. J. prakt. Chem. 90-212-1865. — ⁽¹⁸³⁾ HAUTEFEUILLE. B. Soc. Ch. (2)-7-201-1867. — ⁽¹⁸⁴⁾ LAUGIER. An. Ch. Ph. (1)-89-507-1814. — ⁽¹⁸⁵⁾ BERTHIER. An. Ch.

général, tant anhydres qu'hydratés, sont nombreux. Ce sont, pour les oxydes anhydrides :

Le protoxyde de titane	TiO
Le sesquioxyde	Ti ² O ³
L'oxyde salin	Ti ³ O ⁴ ; Ti ³ O ⁵
Le bioxyde ou anhydride titanique	TiO ²
L'anhydrique pertitanique	TiO ³ .

PROTOXYDE DE TITANE TiO = 64,1 (Ti : 75,04; O : 24,96)

Le titane paraît donner un protoxyde TiO, mais ce composé n'a jamais été analysé. Il se forme dans un grand nombre de circonstances : par voie sèche, en réduisant l'acide titanique par le charbon [Laugier⁽¹⁸⁴⁾, Berthier⁽¹⁸⁵⁾]; en chauffant un mélange d'acide titanique avec un grand excès de zinc jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de zinc (Kersten)⁽¹⁸⁶⁾, ou bien en faisant passer des vapeurs de zinc sur l'anhydride titanique chauffé dans un tube de porcelaine; la masse obtenue, lessivée avec de l'acide chlorhydrique, laisse une poudre bleu indigo (Kersten). La réduction de l'acide titanique peut s'effectuer également par le magnésium (Winckler)⁽¹⁸⁷⁾ ou le calcium (H. Moissan)⁽¹⁸⁸⁾. Lorsque la réduction est effectuée par le charbon au four électrique on peut obtenir du protoxyde (H. Moissan)⁽¹⁸⁹⁾; la haute température du four et son atmosphère réductrice suffisent même pour produire cette réduction; l'acide titanique soumis à un courant de 50 volts et 25 ampères pendant 2 à 5 minutes fournit de beaux cristaux prismatiques noirs qui ont l'aspect et les propriétés du protoxyde (H. Moissan)⁽¹⁹⁰⁾. Le protoxyde pourrait exister dans la solution du titane amorphe (contenant certainement du sodium), dans l'acide chlorhydrique [Merz⁽¹⁹¹⁾, O. V. der Pfordten⁽¹⁹²⁾, Wöhler⁽¹⁹³⁾]. D'après Glatzel⁽¹⁹⁴⁾ ce serait, non pas du protoxyde, mais le sesquioxyle.

Tous les fondants et aussi toutes les solutions qui contiennent du titane se colorent en bleu sous l'action des réducteurs; cette coloration n'est pas due à du protoxyde, mais à des combinaisons avec l'acide titanique ou d'autres oxydes intermédiaires.

Le précipité que l'on obtient en traitant la solution de titane dans l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque est considéré comme l'hydrate de protoxyde (Wöhler)⁽¹⁹⁵⁾, ainsi que celui obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution de sesquioxyle dans l'acide chlorhydrique réduite par le zinc (O. V. der Pfordten)⁽¹⁹²⁾.

Pl. (5)-7-84-1845. — ⁽¹⁸⁶⁾ KERSTEN. An. Ph. Chem. Pogg. 50-315-1840. — ⁽¹⁸⁷⁾ WINCKLER. Ber. Chem. Gesell. 23-2660-1890. — ⁽¹⁸⁸⁾ H. MOISSAN. An. Ch. Ph. (7)-18-309-1899; C. R. 120-290-1895; B. Soc. Ch. (3)-21-902-1899. — ⁽¹⁸⁹⁾ H. MOISSAN. C. R. 120-290-1895; An. Ch. Ph. (7)-9-229-1896. — ⁽¹⁹⁰⁾ H. MOISSAN. C. R. 115-1034-1892; An. Ch. Ph. (7)-4-156-1895. — ⁽¹⁹¹⁾ MERZ. Ber. Chem. Gesell. 8-1294-1875. — ⁽¹⁹²⁾ O. V. DER PFORDTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 237-217-1887. — ⁽¹⁹³⁾ WÖHLER. An. Chem. Pharm. Lieb. 73-49-1850. — ⁽¹⁹⁴⁾ GLATZEL. Ber. Chem. Gesell. 9-1829-1876. — ⁽¹⁹⁵⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (3)-20-392-1847.

SESQUIOXYDE DE TITANE $Ti^2O^3 = 144,2$ (Ti; 66,71; O: 53,28)

Historique. — Cet oxyde a été préparé pour la première fois par Ebelmen⁽¹⁹⁵⁾.

Préparation. — L'acide titanique est réduit au rouge vil par un courant d'hydrogène sec; toute trace d'humidité en empêche la réduction (Ebelmen); c'est ce qui explique qu'avant Ebelmen l'acide titanique était considéré comme irréductible par un courant d'hydrogène.

Lorsque cette opération est faite en présence du tétrachlorure, le sesquioxyde obtenu est en petits cristaux brillants de même forme cristalline que le fer oligiste (Friedel et Guérin)⁽¹⁹⁶⁾.

La solution chlorhydrique de tétrachlorure de titane réduite par le zinc ou le cuivre, puis traitée par l'ammoniaque ou traitée directement par l'amalgame de sodium, donne un précipité brun rougeâtre de sesquioxyde hydraté [Fuchs⁽¹⁹⁷⁾, Glatzel⁽¹⁹⁴⁾, Ebelmen⁽¹⁹⁵⁾, Rammelsberg⁽¹²¹⁾, O. V. der Pfordten⁽¹⁹²⁾, Friedel et Guérin⁽¹⁹⁸⁾, Piccini⁽¹⁹⁹⁾].

Propriétés. — Obtenu par voie sèche, le sesquioxyde de titane est noir amorphe (Ebelmen)⁽¹⁹⁵⁾ ou bien cristallisé et d'une belle couleur rouge cuivre violacé (Friedel et Guérin)⁽¹⁹⁶⁾; il s'oxyde très difficilement et ne se transforme en acide titanique qu'à haute température. Le sesquioxyde de titane, préparé en réduisant l'anhydride titanique par le charbon, chauffé doucement dans l'oxyde azotique, s'oxyde lentement sans incandescence pour régénérer l'anhydride titanique; il ne se forme pas d'azoture de titane (P. Sabatier et Sanderens)^(199 bis); chauffé au contact du peroxyde d'azote il s'oxyde vers 500°; l'anhydride titanique obtenu est blanc (P. Sabatier et Sanderens)^(199 ter); il est insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique, il est soluble dans l'acide sulfurique.

L'hydrate est un précipité brun foncé qui, au contact de la solution de laquelle il a été précipité, change rapidement de couleur pour devenir noir, puis noir bleu, puis bleu, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène.

Oxyde salin de titane Ti^3O^4 . — Il se prépare en chauffant un mélange d'acide titanique et de sel de phosphore dans un creuset de platine; on élève la température progressivement; on obtient des octaèdres réguliers, transparents, qui correspondent à la formule Ti^3O^4 (G. Rose)⁽²⁰⁰⁾.

Oxyde de titane Ti^3O^5 . — L'anhydride titanique traité au rouge par un courant de gaz chlorhydrique en atmosphère réductrice (courant

— (195) FRIEDEL et GUÉRIN. C. R. 82-509-1876; An. Ch. Ph. (5)-8-24 à 45-1876. — (197) FUCHS. An. Chem. Pharm. Lieb. 46-319-1843. — (198) FRIEDEL et GUÉRIN. C. R. 84-892-1875. — (199) PICCINI. Atti Ac. Lincei 682-1885. — (199 a) P. SABATIER et SANDERENS. B. Soc. Ch. (5)-7-505-1892. — (199 b) P. SABATIER et SANDERENS. B. Soc. Ch. (5)-9-668-1895. — (200) G. ROSE.

d'hydrogène) donne de petits cristaux bleu indigo très foncé [Deville⁽²⁰¹⁾, Friedel et Guérin⁽¹⁰⁶⁾]. — O. V. der Pfordten⁽¹⁰²⁾, en étudiant l'action de l'hydrogène sec sur l'anhydride titanique, a également obtenu cet oxyde.

Oxyde de titane Ti^7O^{12} . — D'après O. V. der Pfordten⁽¹⁰²⁾, l'action de l'hydrogène sec sur l'anhydride titanique donnerait des oxydes différents suivant la température à laquelle s'effectue cette réduction.

ANHYDRIDE TITANIQUE CRISTALLISÉ $TiO^2 = 80,1$ (Ti : 60,05 ; O : 59,95)

Historique. — Ce composé, trouvé en 1794 par Klaproth⁽²⁰⁾ dans le schorl rouge (rutil) de Hongrie, fut identifié en 1796 avec l'oxyde métallique trouvé par M. Gregor dans la terre de Menachan. Divers savants identifièrent également diverses terres avec le schorl de Klaproth. (Voir État naturel du titane : Vauquelin, G. Rose, etc.)

État naturel. — On le trouve dans la nature, cristallisé sous trois formes : a) Rutil; b) Brookite; c) Anatase.

Reproduction. — Un grand nombre d'essais ont été effectués pour reproduire l'anhydride titanique sous ses trois formes cristallines; de tous les travaux, les plus importants sont ceux d'Hautefeuille⁽²⁰²⁾; ce savant réussit à reproduire les trois variétés.

a) **RUTIL.** — L'acide titanique amorphe, chauffé à haute température avec de l'acide borique, donne du rutil; les cristaux sont plus beaux lorsque l'anhydride borique est remplacé par le sel de phosphore (Ebelmen)⁽²⁰³⁾. Par fusion lente de l'acide titanique avec du borax il se forme des petits cristaux de rutil [G. Rose, A. Knop⁽²⁰⁴⁾].

Les produits cristallisés que l'on obtient en chauffant l'anhydride titanique avec le sel de phosphore ne sont pas, comme l'admet A. Knop, du phosphate d'acide titanique, mais, comme le pense Wunder⁽²⁰⁵⁾, du phosphotitanate de soude; l'emploi d'un mélange de borax et de sel de phosphore donne des cristaux séparés (G. Rose).

Quand on fond l'anhydride titanique avec du carbonate de soude, on obtient des cristaux de rutil, quand l'alcali est complètement volatilisé par la chaleur (Ebelmen)⁽²⁰⁵⁾. La décomposition à haute température du tétrachlorure de titane par la vapeur d'eau diluée dans l'acide carbonique a permis à Daubrée⁽²⁰⁶⁾ d'obtenir le rutil. De Sénarmont⁽²⁰⁷⁾ a pu reproduire la cristallisation de l'anhydride titanique sous cette forme, mais à basse température, en chauffant vers 200° le composé amorphe avec une solution saturée de gaz carbonique.

Jahresb. 9-1867. — ⁽²⁰¹⁾ DEVILLE. C. R. 53-163-1861. — ⁽²⁰²⁾ HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. 4-4-129 à 176-1865. — ⁽²⁰³⁾ EBELMEN. C. R. 32-550-711-1851; 33-525-1851. — ⁽²⁰⁴⁾ A. KNOP. Ab. Chem. Pharm. Lieb. 157-563-1871. — ⁽²⁰⁵⁾ WUNDER. J. prakt. Chem. 2-206-1870; 4-4-347-1871. — ⁽²⁰⁶⁾ DAUBRÉE. C. R. 29-227-1840. — ⁽²⁰⁷⁾ DE SÉNARMONT. An. Ch. Ph. (5)-

L'acide chlorhydrique gazeux transforme l'anhydride amorphe en composé cristallisé dont les formes se rapprochent de celles du rutile et de l'anatase (Deville) ⁽²⁰⁸⁾.

Sainte-Claire Deville et Caron ⁽²⁰⁹⁾ ont reproduit le rutile en décomposant à température élevée le titanate d'étain par la silice; cette réaction s'effectue en chauffant à température convenable, dans un creuset de terre, un mélange d'anhydride titanique amorphe calciné et de protoxyde d'étain sec.

Hautefeuille ⁽²¹⁰⁾ a obtenu le rutile en cristaux mesurables en décomposant incomplètement au rouge vif, par de l'acide chlorhydrique, du titanate de potassium mélangé à du chlorure de potassium; le mélange est placé dans une nacelle de platine et enfermé dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'air et d'acide chlorhydrique gazeux; après refroidissement, la matière de la nacelle, reprise par l'eau acidulée chlorhydrique, laisse déposer le rutile sous forme de beaux prismes jaunes à huit pans.

La décomposition du chlorure de titane par l'eau à haute température fournit le rutile aciculaire; mais, quand cette décomposition s'effectue entre le rouge vif et le rouge sombre et en employant du fluorure, c'est de la brookite que l'on obtient (Hautefeuille) ⁽²¹⁰⁾.

Hautefeuille a pu reproduire les différentes variétés de rutile aciculaire par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange de titanate et de fluotitanate ou sur un mélange d'anhydride titanique, de fluorure de potassium et de fluorure de calcium: quand l'opération est effectuée avec du fluorure de potassium, les cristaux sont plus beaux et, après les avoir débarrassés de leur gangue par l'eau acidulée chlorhydrique, ils se rapprochent beaucoup du rutile naturel de la région du Saint-Gothard; quand cette même réaction est effectuée en atmosphère réductrice (dans un creuset de charbon au lieu d'un creuset de platine), on isole des cristaux noir bleu analogues au rutile aciculaire de Madagascar.

Par fusion de l'anhydride titanique avec du tungstate de soude, du vanadate de soude ou un silicate de soude ou encore du chlorure de calcium, il se forme du rutile (Hautefeuille).

L'anhydride titanique en dissolution dans le fluosilicate de potasse cristallise au rouge vif sous l'influence de l'acide chlorhydrique en lames à structure lamelleuse identique au rutile laminaire de New-Jersey (États-Unis); ce genre de rutile peut également s'obtenir en remplaçant le fluosilicate de potasse par le chlorure de calcium et la silice.

Le mélange suivant :

Anhydride titanique.	2 parties.
Silice.	20 —
Fluosilicate de potasse.	25 —

chauffé au rouge vif, dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux,

32-129-1851. — ⁽²⁰⁸⁾ DEVILLE. C. R. 53-161-1861. — ⁽²⁰⁹⁾ DEVILLE et CARON. An. Ch. Ph. (4)-5-110-1865; C. R. 53-165-1861. — ⁽²¹⁰⁾ HAUTEFEUILLE. C. R. 57-148-1863; An. Ch.

donne des aiguilles d'un gris jaunâtre qui présentent une analogie remarquable avec la sagenite (Hautefeuille) ⁽²¹⁰⁾.

Les vapeurs de tétrachlorure de titane passant sur le sesquioxyde de fer porté au rouge donne du perchlorure de fer et de l'acide titanique qui cristallise sous forme de rutile (Friedel et Guérin) ⁽²¹¹⁾.

b) Brookite. — En faisant réagir le tétrachlorure de titane sur la vapeur d'eau en présence de la chaux au rouge sombre, Daubrée ⁽²¹²⁾, le premier, a reproduit la brookite.

Les trois variétés : brookite de l'Oural, arkansite des États-Unis, brookite lamelliforme, ont été reproduites par Hautefeuille.

D'une manière générale, on l'obtient par les méthodes qui ont déjà été indiquées pour le rutile, mais à une température plus basse (860° à 1040°), ou même quelquefois en faisant simplement varier les proportions. Pour la brookite de l'Oural, les réactions employées sont :

1° Décomposition par la vapeur d'eau du tétrachlorure de titane en présence de l'acide fluorhydrique ; les cristaux sont moins nets que par la méthode suivante.

2° Décomposition du fluorure de titane par la vapeur d'eau : le fluorure était obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le fluotitanate de potassium ; il se forme un mélange de fluorure de titane volatil, d'acide chlorhydrique, d'acide fluorhydrique, qui est soumis à l'action de la vapeur d'eau entraînée par l'hydrogène ; cette méthode est une véritable reproduction volcanique ; à la partie la plus chauffée c'est le rutile qui se dépose ; à la partie la moins chaude c'est la brookite et l'anatase (Hautefeuille).

Pour reproduire l'*arkansite*, on décompose au rouge sombre, dans un creuset de charbon, un mélange d'anhydride titanique, de silice, de fluosilicate de potasse, par le gaz chlorhydrique (Hautefeuille).

Quant à la brookite lamelliforme elle s'obtient en portant au rouge, dans une capsule de platine, pendant une heure, un mélange de :

Anhydride titanique	1 partie.
Silice	5 —
Fluosilicate de potasse	12 —

puis, quand la température est un peu baissée, on soumet la masse à un courant lent de gaz chlorhydrique mélangé d'air ; les cristaux sont isolés en traitant la gangue par l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique étendu ; ce sont des lames transparentes d'une couleur vert léger, semblables à celles de la région de l'Oisans et du Saint-Gothard (Hautefeuille).

c) ANATASE. — Les méthodes qui ont servi à la reproduction du rutile et de la brookite sont applicables à la reproduction de l'anatase.

La décomposition du fluorure de titane, entraîné par un courant d'hydrogène, par la vapeur d'eau à une température qui ne doit pas dépasser

Ph. (4) 4-129 à 176-1865. — ⁽²¹¹⁾ FRIEDEL et GUÉRIN. An. Ch. Ph. (5) 8-24 à 45-1876 ; C. R. 82-309-1876. — ⁽²¹²⁾ DAUBRÉE. C. R. 39-155-1854. — ⁽²¹³⁾ HAUTEFEUILLE et PERREY.

le point de volatilisation du cadmium (860°), donne des cristaux déterminables d'anatase; ils sont remarquables par leur éclat et leur belle couleur bleue; mais, si l'air est substitué à l'hydrogène, les cristaux sont incolores. La couleur bleue est due à l'atmosphère réductrice; l'hydrogène agissant sur le tétrafluorure pour donner le sesquifluorure qui est violet (Hautefeuille).

L'anatase se forme également par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sous la pression de 5 atmosphères sur l'anhydride titanique amorphe (Hautefeuille et Perrey) ⁽²¹³⁾.

Wöhler ⁽²¹⁴⁾ a également reproduit l'anatase en faisant agir la vapeur d'eau sur les cristaux cubiques d'azotocyanure des hauts fourneaux; les cristaux obtenus conservent leur forme primitive; au microscope, on reconnaît qu'ils sont formés d'un agrégat de cristaux d'anatase.

Propriétés physiques. — L'anhydride titanique cristallisé est trimorphe [A. Schrauf ⁽²¹⁵⁾, G. Wunder ⁽²⁰⁵⁾, Hautefeuille ⁽²¹⁰⁾]. L'identité d'une des trois formes de l'anhydride avec les différentes variétés a été établie par de nombreux savants; l'identité de la brookite et de l'arkansite fut démontrée par Shepard ⁽²¹⁶⁾; inversement celle de l'arkansite avec la brookite fut établie par Breithaupt ⁽²¹⁷⁾, W. H. Miller ⁽²¹⁸⁾, J. Whitney ⁽²¹⁹⁾, Teschemacher, Rammelsberg ⁽²²⁰⁾, Damour et Descloizeaux ⁽²²¹⁾, Kennigott ⁽²²²⁾, Kokscharow ⁽²²³⁾, G. Rose ⁽²²⁴⁾, Hermann ⁽²²⁵⁾; enfin celle de la brookite et de l'eumanite par Shepard ⁽²¹⁶⁾, J.-B. Dana ⁽²²⁶⁾, etc.

Le rutile cristallise dans le système du prisme droit à base carrée, sa cassure est conchoïdale; sa dureté est de 6 à 6,5; sa couleur est brun rouge, rouge hyacinthe, rouge bleu, brun jaunâtre, jaune; le rutile artificiel est quelquefois bleu violacé (voir précédemment); sa densité est 4,24 à 4,29 (Schroder) ⁽²²⁷⁾; son coefficient de dilatation a été déterminé par A. Schrauf et par Fizeau ⁽²²⁸⁾; il est clivable (Muller); sa chaleur spécifique est de 0,1757 (Schüller et Wartha) ⁽²²⁹⁾; il est conducteur de la chaleur (Lang, Jannettaz). Son indice de réfraction a été déterminé par Barivald ⁽²³⁰⁾.

La brookite est en cristaux rhombiques; sa dureté est de 5,5; elle est bleue, violette, jaune brun ou rougeâtre, quelquefois noire, opaque ou incolore souvent à éclat métallique; sa densité est de 4,13 à 4,22 (Schroder), son coefficient de dilatation a été déterminé par A. Schrauf ⁽²¹⁵⁾.

L'anatase est formée de cristaux tétragonaux différents du rutile; d'une dureté de 5,5; elle possède l'éclat métallique ou adamantin; elle est bleu

C. R. 110-1058-1890. — ⁽²¹⁴⁾ WÖHLER. An. Ch. Ph. (3)-29-166-1850. — ⁽²¹⁵⁾ A. SCHRAUF. Jahresb. 1916-1884. — ⁽²¹⁶⁾ SHEPARD. Jahresb. 1160-1847-1848; An. Ph. Chem. Pogg. 74-520-1848. — ⁽²¹⁷⁾ BREITHAUPT. Jahresb. 729-1849. — ⁽²¹⁸⁾ W. H. MILLER. Ph. Mag. (3)-35-75-1887. — ⁽²¹⁹⁾ J. WHITNEY. Jahresb. 728-1849. An. Ph. Ch. Pogg. 77-586-1849. — ⁽²²¹⁾ DAMOUR et DESCLOIZEAUX. An. Min. (4)-15-447-1849. — ⁽²²²⁾ KENNINGOTT. Jahresb. 729-1849. — ⁽²²³⁾ KOKSCHAROW. Jahresb. 704-1850. — ⁽²²⁶⁾ J.-B. DANA. Jahresb. 760-1851. — ⁽²²⁷⁾ SCHROEDER. An. Ph. Chem. Pogg. 107-113-1850. — ⁽²²⁸⁾ FIZEAU. An. Ch. Ph. (4)-8-355-1866. — ⁽²²⁹⁾ SCHÜLLER et WARTHA. Ber. Chem. Gesell. 8-1016-1875. — ⁽²³⁰⁾ BAERVALD. Z.

indigo, noire, brune ou jaune; cassante; sa densité est de 5,75 à 4,91 (Schröder)⁽²²⁷⁾. Son coefficient de dilatation a été déterminé par A. Schrauf⁽²¹⁸⁾.

Les propriétés chimiques de ces trois variétés sont semblables à celles de l'anhydride titanique amorphe (Voir page 514).

ANHYDRIDE TITANIQUE AMORPHE

Formation et préparation. — La plupart des composés du titane ont pour point de départ l'anhydride titanique, aussi de tout temps a-t-on cherché à le préparer pur; les méthodes d'obtention et de purification sont nombreuses; les principales impuretés à éliminer sont l'oxyde d'étain, l'oxyde de manganèse, la silice et surtout l'oxyde de fer pour lequel l'anhydride titanique semble avoir une affinité particulière.

En principe, l'anhydride amorphe se prépare en calcinant les hydrates obtenus en partant des composés titanifères, anhydride titanique naturel ou minerais titanifères. Toutes les méthodes d'extraction de l'acide titanique reposent sur un certain nombre de réactions dont les principales sont les suivantes : les carbonates alcalins fondus donnent avec l'anhydride titanique des produits qui, repris par l'eau, laissent insoluble le titanate acide de potasse; les solutions acide d'anhydride titanique précipitent par l'ammoniaque; l'anhydride titanique est soluble dans l'acide sulfurique concentré et dans le bisulfate de potassium en fusion; les solutions acides d'anhydride titanique soumises à une ébullition prolongée déposent de l'acide titanique.

Le rutile finement pulvérisé est fondu au creuset de platine avec 5 fois son poids environ de carbonate de potassium; la masse est reprise par l'acide fluorhydrique étendu et chaud, sans excès, il se forme du fluotitanate de potassium que l'on isole des produits insolubles (oxyde de fer) par filtration; l'addition d'ammoniaque à froid produit un précipité d'oxyde de fer que l'on sépare; la liqueur additionnée d'un excès d'ammoniaque, soumise à l'action de la chaleur, donne un précipité de titanate d'ammoniaque que la calcination convertit en anhydride titanique (Wöhler)⁽²⁵¹⁾.

La masse obtenue par fusion du rutile avec le carbonate de potasse peut être reprise par l'eau, le titanate acide de potassium reste insoluble; la silice et l'étain sont alors éliminés; ce titanate est dissous dans l'acide chlorhydrique froid et transformé en fluotitanate de potassium par le fluorhydrate de fluorure de potassium. Après cristallisation, le fluotitanate qui contient une petite quantité de fer est redissous et la solution est additionnée d'une petite quantité de sulfhydrate, le sulfure de fer formé est séparé par filtration; l'hydrate titanique est précipité par l'ammoniaque [Merz⁽²⁵²⁾, Delffs⁽²⁵³⁾].

Kryst. 7-167-1882-1885. — ⁽²⁵¹⁾ WÖHLER. *Ann. Ch. Ph.* (3)-29-166-1850. — ⁽²⁵²⁾ MERZ. *J. prakt. Chem.* 99-158-1866. — ⁽²⁵³⁾ DELFFS. *Jahresb.* 174-1857. — ⁽²⁵⁴⁾ H. ROSE. *Ann. Ch. Ph.*

Le titanate acide de potassium obtenu en traitant par l'eau la masse résultant de la fusion du carbonate de potassium et du rutile est dissous dans l'acide chlorhydrique froid; cette nouvelle solution portée à l'ébullition dépose de l'acide titanique, entraînant une petite quantité d'oxyde de fer; on le remet en dissolution et on le reprécipite de nouveau par l'ébullition (II. Rose) ⁽²⁵⁴⁾.

Le titanate acide obtenu par l'action de la potasse fondue sur le rutile est dissous dans l'acide chlorhydrique froid; l'acide titanique peut être précipité de cette solution, soit par l'acide oxalique, soit par l'oxalate d'ammoniaque (Laugier) ⁽²⁵⁵⁾, il contient toujours une petite quantité de fer.

Streit et Benno-Franz ⁽²⁵⁶⁾ éliminent le fer en traitant la solution chlorhydrique de titanate acide de potassium par l'hydrogène sulfuré pour réduire le fer. La solution claire traitée par des quantités déterminées d'acide acétique et d'acide sulfurique de concentration indiquée laisse déposer, après 8 à 10 heures d'ébullition, tout son acide titanique; il est, d'après les auteurs, complètement exempt de fer.

La dissolution d'acide titanique dans l'acide chlorhydrique est précipitée par l'ammoniaque en léger excès; le précipité obtenu est mis en digestion avec du sulfhydrate d'ammoniaque; le sulfure de fer formé est ensuite éliminé par l'acide chlorhydrique étendu (II. Rose) ^(256 bis).

En présence d'acide tartrique, l'ammoniaque ni le sulfhydrate ne précipitent l'acide titanique de ses solutions; on ajoute donc à la liqueur chlorhydrique de l'ammoniaque et du sulfhydrate ammoniacal; le fer et le manganèse sont précipités; la liqueur débarrassée de ces sulfures par filtration, évaporée et calcinée, donne de l'acide titanique exempt de fer (II. Rose) ^(256 ter).

Quand on traite un mélange de sesquioxyde de fer et d'anhydride titanique par un courant d'hydrogène sulfuré à haute température, il se forme seulement du sulfure de fer; la masse obtenue, traitée par l'acide chlorhydrique dilué, est débarrassée du fer; un deuxième traitement est nécessaire (II. Rose) ⁽²⁵⁷⁾.

L'anhydride titanique mélangé d'oxyde de fer chauffé avec du foie de soufre ou avec un mélange de soufre et de carbonate de soude ne donne pas de sulfure de titane; l'oxyde de fer se transforme en sulfure; la masse fondue résultant de cette réaction, traitée par l'eau et l'acide sulfurique étendu, laisse un résidu qui est du titane à un degré inférieur d'oxydation; on le grille pour le transformer en anhydride titanique (II. Rose), il contient encore une petite quantité de fer.

On peut encore obtenir de l'acide titanique pur en décomposant le tétrachlorure de titane exempt de chlorure de fer et de chlorure de silicium par l'eau (Merz) ⁽²⁵⁸⁾.

(2)-23-353 à 377-1825; An. Ph. Gilbert. 73-129-1825; An. Ph. Chem. Pogg. 15-145-1821; 42-527-1857; 99-576-1856. — ⁽²⁵⁵⁾ LAUGIER. An. Ch. Ph. (1)-89-507 et suiv., 1814. — ⁽²⁵⁶⁾ STREIT et BENNO-FRANZ. J. prakt. Chem. 108-65-1869; Ber. Chem. Gesell. 3-58-1870. —

Friedel et Guérin séparent⁽²⁵⁰⁾ le fer d'un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde titanique en faisant passer sur ce mélange, porté au rouge sombre, un courant de chlore et de gaz chlorhydrique; si l'on n'élève pas trop la température, le fer seul est volatilisé à l'état de perchlorure; il reste de l'acide titanique blanc.

Berthier⁽²⁴⁰⁾ a indiqué d'excellentes méthodes pour obtenir de l'anhydride titanique exempt de fer; elles sont basées sur le principe suivant: les alcalis et les carbonates alcalins ne précipitent que le titane de ses solutions acides, quand le fer s'y trouve à l'état de combinaisons au minimum.

On peut arriver à ce résultat: 1° en traitant les solutions chlorhydriques titaniques par l'hydrogène sulfuré à refus; s'il se forme un précipité sulfuré d'étain, on le sépare et la solution est mise dans un flacon; on y ajoute de l'ammoniaque et on le laisse reposer à l'abri de l'air; l'acide titanique est pur s'il n'y avait pas d'excès d'hydrogène sulfuré; 2° en traitant les liqueurs chlorhydriques par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque en léger excès; le précipité séparé est arrosé avec de l'acide sulfureux en excès; les sulfures de fer et de manganèse se transforment en hyposulfites solubles; on obtient de l'acide titanique tout à fait pur.

Au lieu d'amener le rutile, ou le minerai titané à l'état de titanate acide de potassium et de le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, comme il vient d'être dit pour toutes les méthodes précédentes, on peut le traiter par le bisulfate de potassium en fusion jusqu'à ce qu'il s'y dissolve; la masse refroidie est dissoute dans l'eau et la solution filtrée; on l'additionne d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque; le précipité séparé est traité par l'acide sulfureux, jusqu'à ce qu'il devienne blanc; les sulfures de fer et de manganèse sont transformés en dithionates solubles, pour laisser un résidu d'acide titanique pur (Marignac)⁽²⁴¹⁾. Après fusion avec le bisulfate de potassium et dissolution de la masse dans l'eau, on peut, après l'avoir neutralisée par la soude, la porter à l'ébullition; l'acide titanique se précipitera pur si l'on a soin de maintenir le fer à son minimum d'oxydation.

R. Weber⁽²⁴²⁾ rend l'acide titanique soluble, en traitant le rutile ou les minerais titanés par l'acide sulfurique étendu en présence de fluorure de calcium; la masse est reprise par l'eau et la dissolution, traitée par l'ammoniaque, donne un mélange d'oxyde de fer et d'acide titanique; on le redissout de nouveau dans l'acide sulfurique, et l'acide titanique est précipité par l'ébullition, en ayant soin de maintenir le fer à l'état de composé ferreux, au moyen d'un courant de gaz sulfureux; pour le

⁽²⁵⁰⁾ a) H. ROSE. An. Ch. Ph. (3)-12-176-1844; (5)-15-290-1845. — ⁽²⁵⁷⁾ H. ROSE. An. Ch. Ph. (2)-38-151-1828. — ⁽²⁵⁸⁾ MERZ. J. prakt. Chem. 99-157-1866; B. Soc. Ch. 7-400-1867. — ⁽²⁵⁹⁾ FRIEDEL et GUÉRIN. An. Ch. Ph. (5)-8-24-1876; B. Soc. Chim. (2)-23-289-1875. — ⁽²⁴⁰⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-50-362-1852; An. Chem. Pharm. Lieb. 5-246-1864. — ⁽²⁴¹⁾ MARI-GNAC. An. Ch. Ph. (4)-3-5-1864. — ⁽²⁴²⁾ R. WEBER. J. prakt. Chem. 90-212-1863; B. Soc. Ch.

purifier complètement, on le transforme en fluotitanate de potassium que l'on fait cristalliser plusieurs fois, et finalement on le précipite par l'ammoniaque.

Pour traiter d'assez grandes quantités de minerais titanés, on emploie les méthodes précédentes avec quelques modifications dans les détails, celles de Berthier et de Wöhler sont celles qui donnent les produits les plus purs.

Tout récemment, on a extrait l'acide titanique des minerais de fer titanés en les réduisant par le charbon en présence de la chaux vers 1700°; le fer et le silicium sont amenés à l'état de liberté, ils occupent la partie inférieure du bain fondu au-dessus duquel se trouve un titanate de chaux que l'on traite pour en extraire l'acide titanique (Rossi, Naughton et Edmonds) ⁽²⁴⁵⁾.

Propriétés. — L'anhydride titanique amorphe se présente sous la forme d'une poudre blanche, sans saveur; sous l'action de la chaleur, il jaunit pour devenir blanc par refroidissement. Il est fusible vers 2000°. Chauffé au four électrique, sous l'action d'un arc de 50 volts et 25 ampères, il se forme un composé cristallisé ayant des propriétés correspondant au protoxyde (H. Moissan) ⁽²⁴⁴⁾; il est volatil au four électrique (H. Moissan, *loc. cit.*). Sa densité varie avec la température à laquelle il a été soumis.

Chauffé vers	600°	elle est de	3,89 à 3,95
—	800°	—	4,15
—	1000 à 1200°	—	4,25.

(H. Rose) ⁽²⁴⁵⁾.

Quand il a été fondu, elle n'est plus que de 4,1 (Hautefeuille) ⁽²⁴⁶⁾.

Sa chaleur spécifique entre 16 et 98° est de 0,17164 (Regnault) ⁽²⁴⁷⁾; elle est de 0,1785 et 0,1779 à 0° (Schuller et Wartha) ⁽²⁴⁸⁾.

De 0 à 100°	elle est de	0,1785
De 0 à 211°	0,1791
De 0 à 501°	0,1845
De 0 à 440°	0,1919.

(Nilson et Pettersson) ⁽²⁴⁹⁾.

Crookes ^(249 a) a étudié les spectres phosphorescents discontinus dans le vide presque parfait de certaines substances et il a constaté que l'anhydride titanique a une phosphorescence d'un brun foncé avec des points d'or çà et là.

Il est insoluble dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu. L'hydrogène sec le transforme au rouge vif en sesquioxyde

1-185-1864. — ⁽²⁴⁵⁾ ROSSI, NAUGHTON et EDMONDS. D. R. P. 126 091; Patent-186, n° 118 021; (2)-5-1900. — ⁽²⁴⁴⁾ H. MOISSAN. C. R. 115-1054-1892; An. Ch. Ph. (7)-4-156-1895. — ⁽²⁴⁶⁾ H. ROSE. An. Ch. Ph. (3)-12-176-1844. — ⁽²⁴⁸⁾ HAUTEFEUILLE. An. Ch. Ph. (4)-4-140-1865. — ⁽²⁴⁷⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-1-129-1841; An. Ph. Chem. Pogg. 53-60 à 245-1841. — ⁽²⁴⁸⁾ SCHULLER et WARTHA. Jahresb. 52-1875. — ⁽²⁴⁹⁾ NILSON et PETERSSON. Z. ph. Chem. 1-27-1887. —

(Ebelmen, *loc. cit.*). Mélangé au charbon et chauffé dans un courant de chlore, il donne du tétrachlorure; l'azote n'a pas d'action, mais s'il est mélangé au charbon, il se forme un carboazoture. Le carbone le réduit à la température du four électrique pour donner de la fonte, du carbure ou du métal (Moissan).

Les métaux tels que le potassium, le sodium, le magnésium réagissent pour donner différents composés (H. Rose, C. Winckler). L'eau oxygénée donne le peroxyde de titane. L'hydrogène sulfuré le noircit à haute température, mais cette coloration disparaît par calcination au contact de l'air (H. Rose). L'ammoniaque humide réagit au rouge avec formation d'eau, d'hydrogène et d'azoture (Wöhler). Avec les chlorures et les fluorures alcalino-terreux, on obtient des titanates neutres et basiques (Hautefeuille) ⁽²⁴⁶⁾.

Le chlorhydrate d'ammoniaque n'a aucune action; cependant l'anhydride titanique, contenant de l'étain chauffé avec du chlorhydrate d'ammoniaque, donne du tétrachlorure de titane.

Le pentachlorure de phosphore réagit avec formation d'oxychlorure et d'une combinaison de tétrachlorure et d'oxychlorure (R. Weber, Tuttschew).

Le sulfure de carbone, à haute température, donne du sulfure de titane et de l'anhydride carbonique (H. Rose). Le tétrachlorure de carbone, à très haute température, ne donne lieu à aucune combinaison (L. Meyer et Wilkens) ⁽²⁵⁰⁾, mais au-dessous du rouge, vers 440°, il y a formation de tétrachlorure de titane (Demarçay); quant au tétrachlorure de silicium, il est sans action (Troost et Hautefeuille) ⁽²⁵¹⁾.

L'anhydride titanique se dissout dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide fluorhydrique, il est capable de se combiner aussi à l'acide phosphorique pour donner des composés complexes.

Avec les carbonates alcalins en fusion, il forme des titanates [Scherer ^(251 a), Mallard ^(251 b), Smith ^(251 c)], qui, repris par l'eau, laissent un résidu de titanate acide absolument insoluble; il donne, avec le sel de phosphore et le borax, des perles qui sont de couleur améthyste à la flamme de réduction.

L'acide titanique donne, au feu de réduction, avec le sel de phosphore, une perle bleue; il fournit une coloration jaune avec l'eau oxygénée en présence d'acide sulfurique, et une coloration rouge avec la solution sulfurique de morphine (Lévy) ⁽²⁶⁶⁾.

OXHYDRURE DE TITANE Ti^3O^4H

Ce composé a été préparé par Winckler ⁽²⁵²⁾, qui lui a assigné la formule Ti^3O^4H .

^(249 a) W. CROOKES. An. Ch. Ph. (5)-23-555-1881. — ⁽²⁵⁰⁾ L. MEYER et WILKENS. Ber. Chem. Gesell. 20-681-1887. — ^(251 a) TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 75-1819-1872. — ^(251 a) SCHERER. An. Chem. Pharm. Lieb. 116-129-1860. — ^(251 b) MALLARD. An. Ch. Ph. (4)-28-250-1873. — ^(251 c) SMITH. Z. anorg. Ch. 37-352-1903. — ⁽²⁵²⁾ WINCKLER. Ber. Chem. Gesell. 23-2660-

Il se prépare, en chauffant dans un courant d'hydrogène, un mélange d'une molécule d'anhydride titanique avec 4 atomes de magnésium. La réaction est vive; après avoir laissé refroidir le produit dans un courant d'hydrogène, on le traite par l'acide chlorhydrique dilué à l'abri de l'air et en refroidissant; le résidu est rapidement lavé à l'acide chlorhydrique dilué, à l'alcool puis à l'éther et finalement séché dans le vide sur l'acide sulfurique. C'est un corps noir peu attaqué par les acides. Chauffé au contact de l'air, il brûle avec éclat et fournit de l'anhydride titanique.

Acides titaniques. — L'anhydride titanique donne, avec l'eau, deux combinaisons connues : 1° acide orthotitanique $Ti(OH)_4$ ($TiO^2 + 2H^2O$) 2° acide métatitanique $TiO(OH)_2$ ($TiO^2 + H^2O$).

D'autres états d'hydratation intermédiaires entre l'anhydride titanique et l'acide titanique ($TiO^2, 2H^2O$) ont été décrits, mais nous n'étudierons que deux hydrates, ils sont peu stables. II. Rose les a rapprochés des acides stanniques et leur a donné le nom d'acide titanique ou orthotitanique et d'acide métatitanique.

ACIDE ORTHOTITANIQUE $Ti(OH)_4$

Il constitue la variété soluble dans les acides.

Préparation. — D'une manière générale, ce composé s'obtient en traitant les solutions acides de titanates par un alcali ou un carbonate alcalin à froid, en ayant soin d'éviter toute élévation de température; desséché sur l'acide sulfurique, le composé répond à la formule $Ti(OH)_4$ (Delffs)⁽²³³⁾. Il se forme également dans la décomposition du chlorure double de titane et de phosphore à l'air humide (Tüttschew).

Propriétés. — C'est un corps blanc, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans les acides pour donner une solution limpide quand il n'y a pas eu d'élévation de température.

Soumis à l'action de la chaleur pour le dessécher, il se transforme partiellement en acide métatitanique; suivant Demoly, cette transformation se ferait même pendant sa dessiccation dans le vide; sa calcination donne lieu à un phénomène d'incandescence; calciné, il devient noir, surtout lorsqu'il a été précipité par l'ammoniaque : c'est qu'il en retient une certaine quantité que les lavages ne peuvent lui enlever; lorsqu'il est laissé très longtemps dans l'eau, il se transforme en métahydrate (R. Wagner)⁽²³⁵⁾.

ACIDE MÉTATITANIQUE $TiO(OH)_2$

Cette variété est l'acide titanique insoluble dans les acides.

Préparation. — On l'obtient par l'ébullition des solutions acides

1890. — (233) DELFFS. Jahresb. 174-1857. — (234) DEMOLY. Jahresb. 269-1849; An. Chem. Pharm. Lieb. 72-260-360-1849. — (235) R. WAGNER. Ber. Chem. Gesell. 21-060-1888.

d'anhydride titanique ou par attaque du titane par l'acide azotique (R. Weber) ⁽²⁵⁶⁾ ou encore par l'action du carbonate de baryum sur le tétrachlorure anhydre et addition d'une grande quantité d'eau pour élever la température (Demoly) ⁽²⁵⁴⁾. Quand il est préparé par l'ébullition d'une solution sulfurique, il est quelquefois difficile d'enlever, par simple lavage, les dernières traces de cet acide; on y remédie en ajoutant de l'ammoniaque aux eaux destinées aux lavages, mais le produit obtenu n'est pas beaucoup plus pur, l'acide métra retenant l'ammoniaque comme le fait l'acide ortho.

Propriétés. — L'acide métatitanique est une poudre blanche qui devient jaune sous l'action de la chaleur; il ne donne lieu à aucun phénomène d'incandescence quand on le chauffe. Il est insoluble dans l'eau et presque insoluble dans les acides, sauf dans l'acide sulfurique concentré. On lui attribue la formule $TiO^2 + H^2O$ ou TiO^5H^2 . Mais on n'est pas très d'accord sur sa composition exacte, de même que sur celle de l'acide ortho.

Le précipité, obtenu par l'ammoniaque avec la solution acide de titanate, correspond, suivant les circonstances et d'après différents auteurs, aux formules suivantes :

	D'après : Merz.	Tüttschew ⁽²⁵⁷⁾ .	Demoly.
Séch ^é à l'air pendant 24 heures	$Ti(OH)^4H^2O$	»	»
— plusieurs semaines	$Ti(OH)^4$	»	»
Au-dessus de l'acide sulfurique	$TiO(OH)^2$	»	»
Chauff ^é à 60°	$4TiO^2 + 3H^2O$	»	»
— 100°	$2TiO^2 + H^2O$	»	»
— 120°	»	$TiO^2, 5H^2O$	$3TiO^2 + 5H^2O$
— 150°	»	»	TiO^2H^2O .

L'acide titanique obtenu par ébullition de sa solution sulfurique :

	D'après : Merz.	Demoly.
Séch ^é longtemps à l'air ou après 24 heures		
au-dessus de l'acide sulfurique	$TiO^2 + H^2O$	»
Chauff ^é à 60°	$2TiO^2 + H^2O$	»
— 100°	$3TiO^2 + H^2O$	»
— 120°	$4TiO^2 + H^2O$	$3TiO^2 + 4H^2O$
— 140°	»	$3TiO^2 + 2H^2O$
— 160°	$5TiO^2 + H^2O$	»

ACIDE GÉLATINEUX. — En traitant la dissolution chlorhydrique de chlorure de titane ou de titanate acide de potassium par l'acide acétique et l'ammoniaque, Knop ⁽²⁵⁸⁾ obtint une poudre blanche dont le volume augmenta en chauffant la masse; le lavage en fit encore accroître le volume, puis elle se transforma en une gelée incolore et translucide. O. V. der Pfordten ⁽²⁵⁹⁾ obtint un résultat analogue, en fondant l'anhydride titanique avec le carbonate de potassium; après avoir lavé la masse jusqu'à cessation de réaction alcaline, il la dissout dans l'acide chlorhydrique

⁽²⁵⁶⁾ R. WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 120-287-1865. — ⁽²⁵⁷⁾ TÛTTSCHIEW. Jahresb. 203-1867; An. Chem. Pharm. Lieb. 141-111-1867. — ⁽²⁵⁸⁾ A. KNOP. An. Chem. Pharm. Lieb. 123-

à 56 pour 100; après un certain temps, cette solution claire devient opaque par suite de la formation d'acide gélatineux. Par l'ébullition, le produit de l'une ou de l'autre préparation se transforme en acide métatitanique.

ACIDE TITANIQUE COLLOÏDAL

Ce composé se prépare en dissolvant à froid, dans l'acide chlorhydrique, de l'acide titanique récemment précipité et en plaçant la liqueur obtenue sur le dialyseur; pour que le liquide ne se gélatinise pas, il doit contenir environ 1 pour 100 d'acide titanique (Graham)⁽²⁶⁰⁾; la solution colloïdale peut encore être obtenue en soumettant à la dialyse une solution d'acide titanique dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique additionné d'acide tartrique, puis d'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. Par l'addition d'alcool, de glycérine, il se forme des composés analogues à ceux déjà observés pour la silice (Graham).

PEROXYDE DE TITANE $TiO^3 = 96,4$ (Ti : 50,05; O : 49,95)

L'addition d'eau oxygénée à une solution acide de titane a pour résultat de la faire passer du jaune clair au jaune d'or (Schönn)⁽²⁶¹⁾; il se fait également du peroxyde de titane quand l'eau oxygénée se forme au sein d'un liquide tenant en suspension de l'acide titanique; la liqueur filtrée, neutralisée par l'ammoniaque, donne un précipité jaune orange qui, après dessiccation, a pour formule TiO^3 (Piccini)⁽²⁶²⁾.

Il s'obtient également par l'action de l'eau oxygénée sur une solution ou sur le précipité d'acide titanique (A. Veller)⁽²⁶³⁾ ou encore en versant, goutte à goutte, l'eau oxygénée dans une solution d'acide titanique de manière à obtenir une saturation (Piccini)⁽²⁶⁴⁾.

Préparation. — Pour le préparer, on verse du tétrachlorure de titane pur dans l'alcool dilué en agitant et on ajoute 50 volumes d'eau oxygénée; la liqueur est additionnée d'ammoniaque, de carbonate d'ammoniaque ou de potasse; après un instant, il se sépare un précipité jaune (Classen)⁽²⁶⁵⁾. D'après L. Lévy, la réaction de l'eau oxygénée n'est complète qu'après 10 jours⁽²⁶⁶⁾.

Propriétés. — C'est un corps jaune, retenant énergiquement l'eau et les sels; il se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore; c'est un oxydant énergique déplaçant l'iode de l'iodure de potassium; il transforme les sels ferreux en sels ferriques; les dissolvants

548 à 556-1862. — ⁽²⁵⁹⁾ O. V. DER PFORDTEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **237**-215-1887. — ⁽²⁶⁰⁾ GRAHAM. C. R. **59**-174-1864; B. Soc. Ch. **2**-185-1864; An. Chem. Pharm. Lieb. **121**-54-1862; **135**-77-1865. — ⁽²⁶¹⁾ SCHÖNN. Z. anal. Chem. **9**-41-1870. — ⁽²⁶²⁾ PICCINI. Gazzet. ch. ital. **12**-151-1882; B. Soc. Ch. (2)-**38**-557-1882. — ⁽²⁶³⁾ A. WELLER. Ber. Chem. Gesell. **15**-2599-1882; B. Soc. Ch. (2)-**39**-522-1885. — ⁽²⁶⁴⁾ PICCINI. Gazzet. ch. ital. **13**-57-1885; B. Soc. Ch. (2)-**41**-51-1884; Ber. Chem. Gesell. **21**-1591-1888. — ⁽²⁶⁵⁾ CLASSEN. Ber. Chem. Gesell. **21**-1519-1888; B. Soc. Ch. (2)-**50**-279-1888. — ⁽²⁶⁶⁾ L. LÉVY. C. R. **108**-294-1889; An. Ch. Ph. (6)-**25**-455-1892. — ^(266a) MELIKOFF et PISSARJEWski. B. Chem. Gesell. **31**-953-1898.

neutres sont sans action; il n'est pas doué de fonction acide (L. Lévy)⁽²⁶⁸⁾.

Le peroxyde de titane se combine avec les peroxydes alcalins pour fournir des pertitanates^(266a).

Oxyfluorures de titane $TiOF_2$. — On obtiendrait cet oxyfluorure en décomposant par l'eau le tétrafluorure de titane (Berzélius)⁽²⁶⁷⁾.

— TiO^2F^2 . — Ce corps n'a pas été isolé. Piccini⁽²⁶⁸⁾ le formerait par l'action de l'eau oxygénée sur l'acide titanique en présence d'acide fluorhydrique; il serait peu stable et, au contact de l'acide fluorhydrique en excès, redonnerait le tétrafluorure de titane et de l'eau; il forme des fluoxysels (Piccini)⁽²⁶⁴⁾.

OXYCHLORURES DE TITANE

— TiO^2Cl^2 . — Il a été obtenu, pour la première fois, par Ebelmen⁽²⁶⁹⁾ dans la réduction du tétrachlorure par l'hydrogène; il l'avait pris pour un protochlorure. Friedel et Guérin⁽²⁷⁰⁾ ont démontré que ce composé était un oxychlorure et ils ont indiqué une méthode de préparation.

Pour le préparer, on fait passer un mélange d'hydrogène et de vapeurs de tétrachlorure sur de l'anhydride titanique chauffé au rouge.

Il est formé de lamelles jaune d'or insolubles dans l'eau, solubles dans l'ammoniaque avec dégagement d'hydrogène; chauffé à l'air, il se décompose en donnant un résidu d'anhydride titanique.

— $Ti^2O^5Cl^2$. — En appliquant au tétrachlorure de titane une réaction générale qu'ils avaient trouvée, l'action de l'oxygène sur les chlorures, Troost et Hautefeuille⁽²⁷¹⁾ ont obtenu un certain nombre de combinaisons dont une, solide, qui correspond à la formule ci-dessus.

Il a été préparé par voie humide un certain nombre d'oxychlorures. L'action de l'eau sur le tétrachlorure de titane le transforme en une poudre jaune, puis blanche, qui contient en proportions variables: acide titanique, tétrachlorure de titane et eau [Merz⁽²⁷²⁾; A. Weber⁽²⁷³⁾]; mais si l'on modère l'action décomposante de l'eau, en additionnant le tétrachlorure de titane d'acide chlorhydrique concentré, il se forme différents composés qui sont peu stables, qui se décomposent sous l'action de la chaleur, mais cependant ont été isolés (O. V. der Pfordten)⁽²⁷⁴⁾.

— $Ti(OH)Cl^2$. — En ajoutant de l'acide chlorhydrique à du tétrachlorure de titane, O. V. der Pfordten avait cru tout d'abord qu'il se formait le composé $TiCl^4 \cdot 2HCl$, mais, en réalité, les corps que l'on obtient ont une autre composition.

En ajoutant au tétrachlorure une quantité déterminée d'acide chlorhydrique concentré, on obtient une masse qui est soumise à l'action du

— ⁽²⁶⁷⁾ BERZÉLIUS An. Ph. Chem. Pogg. 4-1-1825. — ⁽²⁶⁸⁾ PICCINI. C. R. 97-1064-1885. — ⁽²⁶⁹⁾ EBELMEN. An. Ch. Ph. (3)-20-385-1847. — ⁽²⁷⁰⁾ FRIEDEL et GUÉRIN. An. Ch. Ph. (5)-8-24-1876; B. Soc. Ch. (2)-22-481-1874. — ⁽²⁷¹⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 73-570-1871; An. Ch. Ph. (5)-7-469-1876. — ⁽²⁷²⁾ MERZ. Jahresb., 95-1866; J. prakt. Chem. 99-162-1866. — ⁽²⁷³⁾ A. WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 120-290-1865. — ⁽²⁷⁴⁾ O. V. DER PFORDTEN. An. Chem.

vide pour lui enlever l'excès d'acide chlorhydrique. C'est la trichlorhydrine. C'est une masse jaune qui se dissout dans l'eau avec sifflement, ainsi que dans l'alcool; elle donne avec l'éther un composé blanc (O. V. der Pfordten).

— $Ti(OH)^3Cl$. — La dichlorhydrine s'obtient par l'action de l'eau à 0° sur le tétrachlorure; se purifie par l'addition d'éther dans lequel elle est soluble. Masse jaune très hygroscopique, soluble dans l'alcool et l'éther.

— $Ti(OH)^3Cl$. — S'obtient en laissant la tri ou la dichlorhydrine à l'air humide; la masse se liquéfie d'abord, puis se solidifie; on la laisse longtemps dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique; c'est un produit blanc, quelquefois cristallin, difficilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther; cette dernière propriété permet de le séparer de la dichlorhydrine.

MONOSULFURE DE TITANE $Ti^2S^2 = 160,52$ (Ti : 60,00; S : 59,99)

PRÉPARATION. — Il se prépare en réduisant au rouge vif par l'hydrogène le bisulfure ou le sesquisulfure.

PROPRIÉTÉS. — Il se présente sous la forme d'une masse métallique stable à l'air, insoluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide fluorhydrique; il s'oxyde par l'acide azotique dilué (O. V. der Pfordten) ⁽²⁷⁵⁾.

SESQUISULFURE DE TITANE $Ti^2S^3 = 192,58$ (Ti : 50,00; S : 50,00)

- HISTORIQUE. — L'action du sulfure de carbone sur l'anhydride titanique avait fourni à H. Rose ⁽²⁷⁶⁾ un composé qu'il avait d'abord pris pour du bisulfure. Ebelmen montra que le produit n'était pas de composition constante et se rapprochait plus du sesquisulfure que du bisulfure; il se forme également par l'action de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone sur l'anhydride titanique (Thorpe) ^(276 a).

PRÉPARATION. — On le prépare le plus couramment en décomposant le bisulfure de titane par la chaleur en présence du gaz carbonique; ou encore par la réduction de ce bisulfure dans un courant d'hydrogène (O. V. der Pfordten).

PROPRIÉTÉS. — C'est une substance cristallisée, à aspect métallique, insoluble dans l'eau; dans la soude, dans l'acide fluorhydrique et l'eau régale; oxydable par l'acide azotique concentré.

Pharm. Lieb. 237-201 à 235-1887; Ber. Chem. Gesell. 21-1708-1888; 22-1485-1889; B. Soc. Ch. (2)-50-278-1888; (3)-2-609-1889. — ⁽²⁷⁵⁾ O. V. DER PFORDTEN. Ber. Chem. Gesell. 17-727-1885; An. Chem. Pharm. Lieb. 234-257 à 299-1886; B. Soc. Ch. (2)-43-558-1885; (2)-47-187-1887. — ⁽²⁷⁶⁾ H. ROSE. An. Ch. Ph. (2)-23-355-1823; An. Ph. Chem. Pogg. 15-145-1829; 42-527-1837; 99-575-1856. — ^(276 a) THORPE. Chem. N. 47-491-1885. — ⁽²⁷⁷⁾ ВЕРНИЕР-

BISULFURE DE TITANE $TiS_2 = 112,22$ (Ti : 42,86 ; S : 57,14)

HISTORIQUE. — II. Rose⁽²⁷⁶⁾ a obtenu un sulfure en traitant, au rouge, l'acide titanique par la vapeur de sulfure de carbone; il se forme encore du sulfure de titane quand on fond un mélange de soufre, de carbonate de soude et d'acide titanique (Bérthier)⁽²⁷⁷⁾. C'est Ebelmen⁽²⁷⁸⁾ qui, le premier, l'a préparé pur.

PRÉPARATION. — On fait agir l'hydrogène sulfuré sur du tétrachlorure de titane : il se forme du bisulfure avec dégagement de gaz chlorhydrique. L'hydrogène sulfuré arrive sur le tétrachlorure placé dans une cornue et légèrement chauffé : l'extrémité de la cornue s'engage dans un tube en porcelaine ou en verre porté au rouge vif; l'appareil est préalablement purgé d'air. L'intérieur du tube se tapisse d'une épaisse couche de sulfure; l'intérieur de la cornue contient également du sulfure. Si la température n'est pas assez élevée, on obtient du sesquichlorure (Ebelmen); si elle est trop élevée, on obtient du sulfochlorure (O. V. der Pfordten)⁽²⁷⁵⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le bisulfure de titane, quand il a été volatilisé, est formé de larges lamelles cristallines d'un beau jaune laiton; il ressemble à de l'or muffif; quand il a été fondu ou à l'état compact, il se présente sous la forme d'une masse d'un vert olivâtre (Ebelmen).

Il est stable à la température ordinaire quand il est pur; il est attaqué par le chlore (II. Rose); insoluble dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide sulfurique; il se dissout dans l'eau régale (Ebelmen); il se décompose au rouge vif dans un courant de vapeur d'eau (V. Regnault)⁽²⁷⁹⁾.

Chlorosulfure de titane $TiSCl$. — Quand on fait réagir l'hydrogène sulfuré sur le tétrachlorure de titane, on obtient, si la température est suffisamment élevée, un chlorosulfure (O. V. der Pfordten)⁽²⁷⁵⁾.

Sulfochlorure de titane $TiCl_4^2S$. — **HISTORIQUE.** — Un mélange de tétrachlorure de titane et de chlorure de soufre donne, par refroidissement, des cristaux jaunes (II. Rose)⁽²⁸⁰⁾.

Le chlore attaque le sulfure de titane pour donner un liquide jaune qui se change en un corps solide jaune clair ayant l'aspect d'une masse cotonneuse sans cristaux définis; les analyses de ce composé n'ont pas conduit à des résultats certains (II. Rose.)

PRÉPARATION. — Weber⁽²⁸¹⁾ a fait agir un courant de chlore sec sur un mélange de chlorure de titane et de chlorure de soufre; le pro-

An. Ch. Ph. (2)-50-362-1852; An. Chem. Pharm. Lieb. 5-246-1853. — (278) EBELMEN. An. Ch. Ph. (5)-20-394-1847. — (279) V. REGNAULT. An. Ch. Ph. (2)-62-385-1856. — (280) H. ROSE. An. Ch. Ph. (2)-70-289-1859; An. Ph. Chem. Pogg. 16-57-1829. — (281) B. WEBER. An. Ph.

duit se purifie facilement en le chauffant doucement dans un courant de chlore qui entraîne le chlorure de titane ou le chlorure de soufre en excès.

PROPRIÉTÉS. — C'est une poudre légère jaune de soufre, déliquescente, décomposable par la chaleur; facilement attaquable par l'acide azotique étendu.

Chlorure de titane et de sulfuryle. — Le chlorure de sulfuryle forme, avec le tétrachlorure de titane, un composé défini; c'est une poudre jaune, amorphe, déliquescente (F. Clausnitzer)⁽²⁸²⁾.

Combinaisons de l'acide sulfurique avec l'anhydride titanique. — L'anhydride titanique se conduit comme une base vis-à-vis des acides énergiques tels que l'acide sulfurique; il se forme des composés, doués eux-mêmes de propriétés acides, et qui sont alors capables de s'unir de nouveau aux bases pour donner des sels.

Sulfate acide de titane SO^4TiO . — L'anhydride ou l'acide titanique se dissout dans l'acide sulfurique concentré et chaud; cette dissolution peut être étendue d'eau sans qu'il y ait précipitation si l'on a soin d'éviter toute élévation de température. Par évaporation d'une partie de l'acide sulfurique, il reste une poudre blanche qui, séchée sur une plaque poreuse vers 180° , a pour composition SO^4TiO (Merz)⁽²⁸³⁾.

En chauffant l'anhydride titanique avec l'acide sulfurique concentré vers 120° , on obtient $2TiO^2, 3SO^3 + 3H^2O$, et ce composé se transforme vers 225° en cristaux rhomboédriques de formule $SO^3 \cdot TiO^2$ (Blondel)⁽²⁸⁴⁾.

Ce sulfate acide de titane donne des hydrates. L'addition de beaucoup d'eau à la dissolution sulfurique donne un précipité blanc de formule $TiO^2, SO^3 + H^2O$ (Merz). Cet hydrate se forme également quand on fait bouillir un hydrate titanique avec de l'acide sulfurique alcoolique (Rosenheim et Schütte)⁽²⁸⁵⁾.

Une solution d'acide titanique dans l'acide sulfurique étendu, en proportion correspondant aux poids moléculaires, chauffée à 100° , laisse déposer de longues aiguilles d'un hydrate $TiO^2, SO^3, 2H^2O$ (Blondel).

L'action de l'acide sulfurique de diverses concentrations sur l'acide titanique est différente suivant ces concentrations et suivant les proportions de chacun des composants, elle est différente également suivant la température (Blondel)⁽²⁸⁴⁾.

Le sulfate acide de titane, lavé à l'eau, perd presque tout son acide sulfurique; il est soluble dans l'acide chlorhydrique lentement à froid et plus rapidement à chaud (Merz). La calcination lui fait perdre presque tout son acide sulfurique.

Sulfate de titane $(SO^4)_2Ti, 3H^2O$. — Ce composé a été obtenu par

Chem. Pogg. 132-452-1867; Jahresb. 206-1867. — ⁽²⁸²⁾ CLAUSNITZER. Ber. Chem. Gesell. 11-2014-1878; Jahresb. 208-1878; B. Soc. Ch. (2)-32-299-1879. — ⁽²⁸³⁾ MERZ. J. prakt. Chem. 99-

Glatzel ⁽²⁸⁶⁾ en oxydant le sulfate de sesquioxyde de titane par l'acide azotique; il se forme des vapeurs rutilantes en même temps que la solution de violet devient incolore.

Par évaporation sous l'action d'une chaleur ménagée, il reste une masse transparente jaunâtre, résineuse, déliquescence. Par calcination, ce sulfate se décompose en donnant un résidu d'anhydride titanique.

Combinaisons de l'acide sulfurique avec le sesquioxyde de titane. — Comme l'anhydride titanique, le sesquioxyde de titane se combine aux acides énergiques en se conduisant comme une base; les composés, ainsi formés, sont peu étudiés; ils se forment quand on attaque le titane par les acides en milieu non oxydant. Les solutions sont généralement violettes.

Sulfate de sesquioxyde de titane $(SO_4)_3Ti_2$. — C'est le seul composé de cette série qui ait été décrit.

PRÉPARATION. — Il se prépare en traitant le sesquichlorure par l'acide sulfurique; il se forme une solution violette qui, concentrée dans le vide sur de la chaux, ne donne pas de cristaux, mais des amas mamelonnés d'un beau violet; l'analyse a démontré que ce produit n'était pas pur (Ebelmen).

La dissolution du titane (obtenue par réduction de l'anhydride titanique par le sodium) dans l'acide sulfurique donne une liqueur violette qui, suffisamment concentrée, présente, par réflexion une belle couleur bleue; elle laisse déposer des cristaux solubles dans l'eau (Glatzel).

Le titane fondu se dissout également dans l'acide sulfurique concentré pour donner une liqueur violette (H. Moissan) ⁽²⁸⁷⁾.

La dissolution de sulfate, soumise à l'ébullition, laisse précipiter un corps noir qui devient brun clair, puis blanc par suite de la formation d'hydrate titanique (Glatzel) ⁽²⁸⁶⁾, en dégagant peut-être de l'hydrogène (Ebelmen) (Piccini) ⁽²⁸⁸⁾.

Tétrachlorure de titane et oxychlorure de sélénium $TiCl_4 \cdot 2SeOCl_2$. — Ce composé se fait par union directe: on verse goutte à goutte l'oxychlorure de sélénium dans le tétrachlorure de titane.

C'est un produit solide jaunâtre que l'on purifie en le mettant sur des briques placées dans une cloche contenant de l'acide sulfurique et de la chaux vive.

Il se décompose sous l'action de l'eau et de l'air humide; l'ammoniaque le détruit (R. Weber) ⁽²⁸⁹⁾.

162-1866; B. Soc. Ch. (2)-7-401-1867. — ⁽²⁸⁴⁾ BLONDEL, B. Soc. Ch. (3)-21-262-1899. — ⁽²⁸⁵⁾ ROSENHEIM et SCHUTTE, Z. anorg. Chem. 26-251-1901. — ⁽²⁸⁶⁾ GLATZEL, Ber. Chem. Gesell. 9-1829-1876; B. Soc. Ch. (2)-28-251-1877. — ⁽²⁸⁷⁾ H. MOISSAN, An. Ch. Ph. (7)-9-229-1896; C. R. 120-290-1895. — ⁽²⁸⁸⁾ PICCINI, Gazzet. ch. ital. 25-(2)-542-1895; B. Soc. Ch. (3)-16-827-1896. — ⁽²⁸⁹⁾ R. WEBER, Jahrschr. 144-1865; Sitz. Berlin Akad. 154-1865. — ⁽²⁹⁰⁾ WÖHLER.

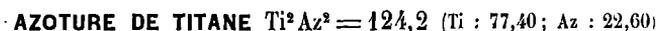
Combinaisons du titane et de l'azote. — Une des propriétés les plus curieuses du titane est la facilité avec laquelle il se combine à l'azote; aussi obtient-on un azoture chaque fois qu'une réduction d'une combinaison de ce corps simple s'effectue en présence de l'azote. Nous avons déjà vu que, pendant longtemps, on avait pris pour le titane ses combinaisons azotées présentant un aspect métallique (voir Historique); les principaux travaux sur les azotures sont dus à Wöhler⁽²⁰⁰⁾, Sainte-Claire Deville⁽²⁰¹⁾, Friedel et Guérin⁽²⁰²⁾.

Wöhler admettait l'existence de 4 azotures :



Le premier n'a jamais été isolé, mais il était considéré comme existant dans les cristaux des hauts-fourneaux.

Friedel et Guérin ont démontré qu'il n'existait que deux azotures : TiAz ou mieux Ti^2Az^3 et Ti^3Az^4 .



HISTORIQUE. — Wöhler, en étudiant l'action de l'ammoniaque sur l'acide titanique, avait obtenu un composé amorphe d'une belle couleur violette foncée à reflets rouge cuivre auquel il avait assigné la formule TiAz^3 .

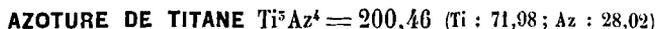
Friedel et Guérin⁽²⁰²⁾ ont démontré que cet azoture n'existe pas et que le produit de Wöhler est un mélange de Ti^3Az^4 et d'anhydride titanique.

PRÉPARATION. — Il se prépare en faisant réagir le gaz ammoniac sur l'anhydride titanique ou sur le sesquioxyde de titane pendant un temps suffisant pour effectuer la réaction totale (Friedel et Guérin).

Il s'obtient encore en chauffant l'azoture Ti^3Az^4 dans un courant d'hydrogène; ou par l'action du cyanogène sur l'anhydride titanique (Friedel et Guérin).

La réduction de l'anhydride titanique par le charbon, au four électrique, donne, dans des conditions déterminées, de l'azoture Ti^3Az^4 (II. Moissan)⁽²⁰⁷⁾.

PROPRIÉTÉS. — L'azoture de titane Ti^3Az^4 se présente sous l'aspect d'une masse bronzée fort dure; il raye la topaze. Sa densité est de 5,18 à 18°; sous l'action de la potasse, il dégage de l'ammoniac comme tous les azotures.



HISTORIQUE. — Ce composé avait été préalablement considéré comme du titane (II. Rose, Liebig); c'est Wöhler le premier qui démontra

An. Ch. Ph. (5)-28-382-1850; (5)-29-166-1850; An. Chem. Pharm. Lieb. 73-54-1850. — ⁽²⁰¹⁾ Deville et Wöhler. An. Ch. Ph. (5)-52-92 et suiv. 1858; G. R. 45-480-1857. — ⁽²⁰²⁾ Friedel et Guérin. C. R. 82-972-1876; An. Ch. Ph. (5)-8-24-1876; B. Soc. Ch. (2)-24-550-1875. — ⁽²⁰⁴⁾ Schneider. Z. anorg. Chem. 8-81-1895. — ⁽²⁰⁵⁾ H. Rose. An. Ph. Chem. Pogg. 16-57-

que le corps de Liebig était un azoture. Il a été obtenu pour la première fois par Deville et Wöhler.

PRÉPARATION. — On peut le préparer par plusieurs procédés. On chauffe des vapeurs de tétrachlorure de titane et d'ammoniac; ou bien, l'on fait passer un mélange de vapeurs de tétrachlorure et de chlorure d'ammonium dans un tube chauffé au rouge vif; il se dégage de l'acide chlorhydrique (Deville et Wöhler). On peut, pour éviter l'accès de l'air, opérer dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux (Friedel et Guérin, *l. c.*); l'azoture se dépose sous forme d'un enduit rouge cuivre d'aspect métallique.

On peut encore le préparer en décomposant par la chaleur le chlorure de titane ammoniacal $TiCl^4, 4AzH^3$ (Schneider) ⁽²⁹⁴⁾.

Azotate titanique $5TiO^2, Az^2O^5, 6H^2O$. — L'acide titanique ou le titanate acide de potassium se dissolvent dans l'acide azotique concentré; la solution, évaporée au-dessus de la chaux vive, laisse déposer des lamelles brillantes d'azotate titanique. C'est un corps soluble dans l'eau froide (Merz) ⁽²⁹⁵⁾.

Chlorure de titane et de nitrosyle. — 1) $TiCl^4, 2AzOCl$. — Le tétrachlorure de titane réagit sur le chlorure de nitrosyle pour donner un composé cristallisable, facilement volatil, jaune citron foncé, ce corps est facilement décomposé par l'eau pour donner du bioxyde d'azote (R. Weber) ⁽²⁹⁸⁾.

2) $3TiCl^4, 4AzOCl$. — L'oxyde azotique est facilement absorbé par le tétrachlorure de titane anhydre et il se forme des cristaux jaunes sublimes du premier système; ils se décomposent facilement à l'air (Hampe) ⁽²⁹⁹⁾.

Combinaison du titane avec le phosphoré. — Il n'existe pas de phosphure de titane de composition bien déterminée.

Il se forme un composé renfermant du phosphore et du titane par distillation à sec de la combinaison du tétrachlorure de titane avec l'hydrogène phosphoré gazeux [H. Rose, Wöhler ⁽³⁰⁰⁾]; on l'obtiendrait encore en faisant passer, dans un tube chauffé, un mélange de phosphure d'hydrogène gazeux et de vapeurs de chlorure double de titane et de phosphonium, ou encore par la réduction du phosphate titanique par le charbon à température élevée (Chenevix) ⁽³⁰¹⁾.

Wöhler n'a pu arriver à réduire par le charbon un mélange d'anhydrides phosphorique et titanique.

18;2; 24-141-1829. — ^(295 a) BLIT et WIRDELAUER. Ber. Chem. Gesell. 36-4220-1903; Ber. Soc. Ch. (3)-32-1004-1904. — ⁽²⁹⁸⁾ PERSOZ. An. Ch. Ph. (2)-24-321-1850. — ⁽²⁹⁷⁾ ROSENHEIM et SCHUTTE. Z. anorg. Chem. 26-251-1901. — ⁽²⁹⁸⁾ R. WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 118-476-1863; Jahresb. 164-1865. — ⁽²⁹⁹⁾ HAMPE. An. Chem. Pharm. Lieb. 126-45-1865. — ⁽³⁰⁰⁾ WÖHLER. Jahresb. 1853. — ⁽³⁰¹⁾ CHENEVIX. Encyclopédie chimique de Fremy (Titane) 226; Gmelin-Kraut. Handbuch der anorg. Chemie 2-15. — ⁽³⁰²⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 24-141-1852. — ^(302 a) A. BERTRAND. B. Soc. Ch. (2)-33-565-1880. — ⁽³⁰³⁾ R. WEBER. An.

Chlorure de titane et de phosphore $TiCl^4.PCl^3$. — Le mélange des deux composants donne des petits cristaux jaunes et volatils; ils fondent à $85^{\circ},5$ et cristallisent par refroidissement (A. Bertrand). L'ammoniaque les décompose en donnant de l'acide titanique et du phosphate d'ammonium.

— $TiCl^4.PCl^3$. — Cette combinaison s'obtient par union directe des deux composants, ou en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de tétrachlorure de titane et de trichlorure de phosphore (R. Weber) ⁽³⁰³⁾; il se forme également en chauffant en tube scellé à 150° le mélange des deux chlorures (Wehrlin et Giraud) ⁽³⁰⁴⁾; enfin Tüttschew ⁽³⁰⁵⁾, en étudiant l'action du perchlore de phosphore sur l'anhydride titanique, l'a préparé en même temps qu'il se formait de l'oxychlorure de phosphore qu'il éliminait facilement. C'est une masse cristalline d'un jaune citron soluble dans l'éther et décomposable par l'eau.

— $TiCl^4.POCl^3$ — R. Weber ⁽³⁰³⁾ a produit ce composé en faisant tomber, goutte à goutte, l'oxychlorure de phosphore dans le tétrachlorure de titane en excès; les deux corps se combinent et le tétrachlorure est chassé par la distillation. — Wehrlin et Giraud ont obtenu le même composé par l'action du perchlore de phosphore sur l'anhydride titanique.

Ce chlorure double se présente sous la forme de cristaux fondant à 110° et bouillant à 140° ; ils se décomposent par l'eau, l'alcool, l'éther.

Combinaison du tétrachlorure de titane avec le phosphure d'hydrogène gazeux. — Quand on fait arriver un courant de phosphure d'hydrogène gazeux dans du tétrachlorure de titane et à l'abri de l'air, il se produit d'abord un corps jaune gélatineux, puis, au point de saturation, une matière solide brune répandant à l'air d'épaisses fumées (H. Rose) ⁽³⁰²⁾.

Cette substance brune est décomposable par l'eau, et, sous l'action de la chaleur à l'abri de l'air, donne du chlorure double de titane et du phosphonium.

Chlorure de titane et de phosphonium $3TiCl^4.2PH^4Cl$. — C'est la substance jaune citron volatile qui se dépose dans les parties froides de l'appareil quand on distille la substance brune précédente (H. Rose) ⁽³⁰²⁾.

Phosphate titanique anhydre $2TiO^2, P^2O^5$. — L'acide phosphorique donne, dans les dissolutions d'acide titanique dans l'acide chlorhydrique, des flocons volumineux blancs solubles dans un excès de l'une ou de l'autre dissolution. Le précipité desséché forme une masse grumeuse (H. Rose) ⁽³⁰⁶⁾.

Les phosphates hydratés, obtenus par voie humide, soumis à la dessiccation donnent le phosphate titanique. [Merz ⁽³⁸⁵⁾, R. Weber ⁽³⁰⁷⁾].

Ph. Chem. Pogg. **132**-452-1867. — ⁽³⁰⁴⁾ WEHRLIN et GIRAUD. C. R. **85**-288-1877. — ⁽³⁰⁵⁾ TÜTTSCHEW. An. Chem. Pharm. Lieb. **144**-114-1867. — ⁽³⁰⁶⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem.

La fusion de l'acide orthophosphorique avec l'anhydride titanique et la dissolution de l'acide titanique hydraté dans l'acide orthophosphorique donnent également du phosphate titanique (Hautefeuille et Margottet) ⁽⁵⁰⁸⁾.

C'est un corps amorphe (Merz) ⁽²⁸⁵⁾; il est formé de cristaux cubiques ou octaédriques, d'après Hautefeuille et Margottet.

Phosphate titanique hydraté $2\text{TiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$. — Le phosphate d'ammoniaque précipite presque complètement l'acide titanique de sa solution chlorhydrique; il se forme d'abord un composé gélatineux de formule $\text{TiO}_2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui, par suite de sa dissociation par l'eau et après avoir été séché à 110° , posséderait la formule précédente (Merz) ⁽²⁸⁵⁾.

L'action du phosphochlorure ou de l'oxyphosphochlorure de titane en petites quantités sur l'alcool éthylique ou méthylique donne l'acide phosphotitanique hydraté (Wehrlin et Giraud) ⁽⁵⁰⁴⁾.

Ce composé est une masse blanche qui, sous l'action de la chaleur, se transforme dans l'anhydride précédent.

Acide titanophosphoreux. — La dissolution d'acide titanique dans l'acide chlorhydrique précipite par une dissolution de trichlorure de phosphore dans l'eau, préalablement neutralisée par l'ammoniaque; il se forme un composé blanc qui, par calcination à l'abri de l'air, devient noir en se décomposant (H. Rose) ⁽⁵⁰⁶⁾.

Arséniate titanique. — De même que l'acide phosphorique, l'acide arsénique forme, quand on l'ajoute à une solution chlorhydrique d'acide titanique, un précipité. Le composé obtenu est soluble dans chacun des composants ⁽⁵⁰⁹⁾.

Borure de titane. — On ne connaît pas, jusqu'à présent, de combinaison définie de titane et de bore; cependant, au four électrique, ces deux métalloïdes se combinent pour donner un composé cristallisé ou fondu d'une très grande dureté (H. Moissan).

CARBURE DE TITANE $\text{TiC} = 60,1$ (Ti : 80,03; C : 19,97)

HISTORIQUE. — Il a été préparé, pour la première fois, à l'état de combinaison définie par H. Moissan ⁽⁵¹⁰⁾.

PRÉPARATION. — Quand on attaque les gueuses de fonte par l'acide chlorhydrique, on trouve, dans les résidus, de petits cristaux microscopiques gris d'acier qui correspondent à la formule TiC (P. W. Shimer) ⁽⁵¹¹⁾.

Il se prépare en chauffant, au four électrique, un mélange d'anhydride

Pogg. 9-47-1827. — ⁽⁵⁰⁷⁾ R. WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 120-217-1863. — ⁽⁵⁰⁸⁾ HAUTE-
FEUILLE et MARGOTTET. C. R. 102-1017-1886. — ⁽⁵⁰⁹⁾ Encyclopédie chimique de Fremy
(Titane) 188. — ⁽⁵¹⁰⁾ H. MOISSAN. C. R. 120-290-1895; An. Ch. Ph. (7)-9-229-1896. — ⁽⁵¹¹⁾ P.
W. SHIMER. Ber. Chem. Gesell. 20-561-1887; Chem. N. 65-156-1887. — ⁽⁵¹²⁾ WOLLASTON.

titanique et de charbon; les proportions sont de 160 parties d'anhydride titanique pour 70 parties de charbon. Le courant électrique doit être de 1000 ampères et 70 volts (H. Moissan).

PROPRIÉTÉS. — C'est une masse fondue ou un amas de cristaux.

Sa densité est de 4,25.

Ses propriétés sont semblables à celles du titane; il s'en différencie cependant en ce qu'il est inattaquable par l'acide chlorhydrique. Il ne décompose pas l'eau à 700° (H. Moissan, *loc. cit.*).

CARBOAZOTURE DE TITANE $Ti^{10}C^2Az^8 = 617,32$

(Ti : 77,95; C : 3,88; Az : 18,19)

Historique. — C'est ce composé qui fut trouvé dans les résidus des hauts-fourneaux de Merthyr-Tydwil, de Clyde, etc. (Voir historique du Titane.)

Il fut d'abord pris pour de la pyrite jusqu'à ce que Wollaston (1822)⁽³¹²⁾ le considérât comme renfermant du titane. C'est Wöhler⁽³⁰⁾ qui, en 1849, reconnut sa véritable composition.

Préparation. — On peut les retirer des scories des hauts-fourneaux ou des résidus des ferromanganèses à haute teneur (Hogg)⁽³¹³⁾. Wöhler, puis Wöhler et Sainte-Claire Deville⁽³¹⁾, pour démontrer la composition de ce corps et pour le préparer synthétiquement, ont entrepris une série d'expériences très curieuses; elles mettent également en évidence la facilité de combinaison du titane, soit avec l'azote seul, soit avec l'azote et le charbon. Ces savants ont reconnu que, chaque fois qu'une combinaison titanique pouvait être ramenée à l'état élémentaire de titane, l'azote pouvait intervenir dans la réaction. Le carboazoture s'obtient : 1° en chauffant un mélange d'anhydride titanique et de charbon en présence de l'air au point de fusion du nickel (Wöhler et Deville); 2° Par fusion du ferrocyanure de potassium et d'anhydride titanique à la même température (Wöhler);

3° Par l'action de la vapeur de tétrachlorure de titane sur le cyanure de potassium fondu (Wöhler et Deville);

4° Par l'action d'un courant de cyanogène et d'azote sur le titane; cette synthèse s'effectue mal (Schneider)⁽³¹⁵⁾.

Propriétés. — Le carboazoture est formé de cristaux, affectant la forme de cubes parfaits, durs, brillants, jaune rougeâtre, rayant l'agate. Sa densité est 5,28 (Franck)⁽³¹⁴⁾, pouvant varier de 4,1 à 5,1 (Hogg)⁽³¹⁵⁾.

Il est attaqué par le chlore; sous l'influence de l'oxygène, il donne, à haute température, de l'anhydride titanique; il est insoluble dans l'acide sulfurique, dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique, mais il est attaqué par un mélange d'acide azotique et fluorhydrique; il s'oxyde, par fusion, avec le bisulfate de potassium et réduit l'oxyde de plomb, l'oxyde de cuivre et l'oxyde de mercure [Wöhler, A. Joly⁽³¹⁶⁾].

An. Ch. Ph. (2)-25-415-1824. — ⁽³¹²⁾ SCHNEIDER, Z. anorg. Chem. 8-81-1895. — ⁽³¹⁴⁾ FRANCK, Chem. Zeit. 21-520-1897; Chem. Centr. Bl. 255-1897. — ⁽³¹⁵⁾ C. W. HOGG.

Sulfocyanate de titane $Ti(C^3Az^3S^3H^2)^4$. — Il s'obtient en même temps que l'acide persulfocyanique par l'action du sulfocyanate de plomb sur une solution éthérée d'acide titanique dans l'acide chlorhydrique.

Le sulfocyanure de titane est formé d'aiguilles à reflet de cantharide (Rosenheim et Cohn) ⁽³¹⁷⁾.

Oxysulfocyanate de titane $TiO(CAzS)^2, 2H^2O$. — La solution d'acide titanique dans l'acide sulfocyanique à 10 pour 100 donne par concentration sur l'acide sulfurique une poudre cristalline brun rouge qui constitue l'oxysulfocyanure de titane.

Combinaison du tétrachlorure de titane avec l'acide cyanhydrique $TiCl^4, 2CAzH$. — Le tétrachlorure de titane se combine directement à l'acide cyanhydrique, soit liquéfié, soit gazeux; l'excès de ce dernier corps est séparé par distillation à une température modérée (Wöhler) ⁽³¹⁸⁾.

C'est un composé solide cristallisé, jaune citron, qui se sublime avant 100° ; il est décomposable par l'eau; sa vapeur, chauffée au rouge, donne de l'azoture.

Chlorure de titane et de cyanogène $TiCl^4, CAzCl$. — Le chlore réagit sur le carbo-azoture de titane en donnant le composé $TiCl^4.CAzCl$, c'est par cette méthode qu'il fut découvert et préparé par Wöhler.

Il s'obtient aussi en faisant passer du chlorure de cyanogène gazeux dans du tétrachlorure de titane; cette réaction s'effectue avec un grand dégagement de chaleur.

C'est un corps cristallisé jaune citron; très volatil, soluble dans le tétrachlorure de carbone chaud qui l'abandonne par le refroidissement; il est décomposable par l'eau en donnant du chlorure de cyanogène; il donne une combinaison rouge orange avec le gaz ammoniac (Wöhler) ⁽³¹⁸⁾.

Siliciure de titane. — Le silicium s'unit au titane, au four électrique, pour donner un produit fondu et cristallisé qui est un siliciure de titane (H. Moissan) ⁽³¹⁹⁾.

Quand on fait agir le tétrachlorure de titane sur le silicium chauffé vers 1400° , on obtient en petite quantité des cristaux arborescents de formes indéterminables et qui sont une combinaison de titane et de silicium; les analyses semblent leur assigner la formule $SiTi^2$ (L. Lévy) ⁽³²⁰⁾. Le siliciure de titane possède une très grande dureté, aussi grande que celle du diamant (H. Moissan).

Ed. DEFACQZ,

Chef de travaux à l'École supérieure de pharmacie
de l'Université de Paris.

Chem. N. 63-163-1893; Chem. Centr. Bl. 914-1895 et 149-1895. — ⁽³¹⁶⁾ A. JOLY. C. R. 82-1195-1876; B. Soc. Ch. (2)-25-506-1876. — ⁽³¹⁷⁾ ROSENHEIM et COHN. Z. anorg. Chem. 28-167-1901; B. Soc. Ch. (3)-28-473-1902. — ⁽³¹⁸⁾ WÖHLER. C. R. 29-505-1849; An. Ch. Ph. (3)-29-166-1850; An. Chem. Pharm. 73-226 et 34-1850. — ⁽³¹⁹⁾ H. MOISSAN. C. R. 120-290-1895; An. Ch. Ph. (7)-9-229-1896. — ⁽³²⁰⁾ L. LÉVY. C. R. 121-1148-1895.

ZIRCONIUM $Zr = 90,7$

État naturel. — Le zirconium est un élément assez répandu⁽¹⁾ ; mais qui n'existe pas à l'état natif. On le trouve rarement à l'état d'oxyde (zircon), souvent à l'état de silicate. Les autres minerais contenant cet élément sont des silicoaluminates, silicotitanates, silicozirconates, niobates, silicozirconionobates, titanozirconates, titanotantalates. Il se rencontre accessoirement dans quelques minéraux qui en sont dépourvus d'ordinaire.

I. Oxyde naturel. — La zircon native a été appelée *baddéléyite*⁽²⁾, et, anciennement, *brazilite*⁽³⁾. Elle appartient au système monoclinique. Elle se présente en cristaux rouges, $D = 6,025$; le plan des axes optiques se confond avec le plan de symétrie. La zircon devient incandescente mais ne fond pas au chalumeau. Elle se trouve à Rakwana (Ceylan), à Jacupiranga, au sud de l'État de São Paulo (Brésil). Un échantillon de cette dernière provenance a donné à l'analyse : ZrO_2 , 96,52 ; SiO_2 , 0,70 ; Al_2O_3 , 0,45 ; Fe_2O_3 , 0,41 ; CaO , 0,55 ; MgO , 0,10 ; alcalis, 0,42 ; perte au rouge, 0,59 (Blomstrand)⁽⁴⁾.

II. Silicates de zirconium. — 1) Zircon (synonymes : jargon, hyacinthe). — Le zircon pur répond à la formule SiO_2Zr ; il ne contient souvent que peu d'impuretés ; les principales sont l'oxyde de fer et la chaux. On peut également y rencontrer de l'alumine, de la magnésie, de l'oxyde de manganèse. Le fer s'y trouve toujours, au moins à l'état de traces.

Ce minéral est monoclinique avec apparence quadratique parfaite, faces souvent courbes, cassure conchoïdale ou inégale, éclat vitreux, souvent adamantin, coloré en rouge généralement, quelquefois jaune, gris, vert, bleu, parfois rose (Roche des Capucins, Mont-Dore) ou incolore.

Les cristaux peuvent subir une décoloration partielle, sous l'influence de la lumière, même diffuse ; les hyacinthes rouge clair d'Expailly prennent une teinte brun rougeâtre⁽⁵⁾. De nombreux auteurs ont cherché la nature de la coloration des zircons⁽⁶⁾. Le cristal est optiquement positif avec réfraction énérgique ; il présente le phénomène du dichroïsme. Fizeau⁽⁷⁾ a calculé les coefficients de dilatation suivant l'axe et perpendi-

(1) THURAH. J. Chem. Soc. 50-126-1886. — (2) FLETCHER. J. Chem. Soc. 68-505-1895 ; B. Soc. Min. 18-52-1895. — (3) HUSSAK. Miner. petrogr. Mittheil. Tscherm. 14-395-1895 ; B. Soc. Min. 18-144-1895. — (4) MALLARD. Traité de cristallographie géométrique et physique 2-65 et 92-1884. — (5) MICHEL. B. Soc. Min. 9-215-1886. — (6) KRAATZ, KOSCHLAU, WÖHLER. Miner. petrogr. Mittheil. Tscherm. 18-304-335-447-468-1899 ; WEINSCHENK. Z. anorg. Chem. 12-575-1896 ; JÜRGENSEN. 19-144-1899 ; B. Soc. Min. 22-182-1899 ; SPEZIA. Accademia reale delle scienze di Torino 34-1899. — (7) FIZEAU. C. R. 66-1005-1868. — (8) JANNETTAZ. B. Soc. Min.

culairement à cette direction. Mallard ⁽⁴⁾ et Jannettaz ⁽⁸⁾ y ont étudié la propagation de la chaleur. Keilhack ⁽⁹⁾, qui a établi une échelle mesurant la phosphorescence de la plupart des cristaux sous l'influence des rayons Röntgen, constate que le zircon va de 8 (zircon de Frederichswärm) à 14 (zircon de Ceylan) et à 39 (zircon de Kimberley). Le zircon est rayé par la topaze, mais il raye le quartz.

Sa densité oscille entre 4,05 et 4,75, suivant la provenance; cet écart provient d'une différence d'état moléculaire, car les analyses montrent la fixité de la composition chimique ⁽¹⁰⁾. La calcination fait perdre leur teinte aux cristaux ⁽¹¹⁾, au-dessous du rouge; ils deviennent phosphorescents au rouge blanc; leur densité augmente de 1/12 à 1/16, leur volume variant de 100 à 91,5 ⁽¹²⁾.

Le sel de phosphore ne le dissout pas, le borax agit difficilement; il est décomposé par fusion avec les carbonates alcalins ou les bisulfates. La poudre ne peut être attaquée que par une longue digestion avec l'acide sulfurique.

On trouve le zircon : dans le quartz ⁽¹³⁾; dans les gneiss : 1° de l'Amérique du Nord ^(13 a) (New Jersey, Maine); 2° de Norvège (Frederichswärm); 3° de l'Oural (Miask); dans le micaschiste noir de Madagascar ⁽¹⁴⁾, de Saxe; dans les granits de l'Amérique du Nord ⁽¹⁵⁾, de Suède, de Suisse, de l'île d'Elbe ⁽¹⁶⁾, du Tyrol, de Saxe, près Leipzig ⁽¹⁷⁾ et aux environs de Bautzen. Un échantillon de l'île d'Elbe contenait : 33,11, SiO₂; 66,82, ZrO₂; 0,55, Fe₂O₃ ⁽¹⁶⁾.

Le zircon est une des parties constituantes de la granulite de Saxe, de Corse ⁽¹⁴⁾. On le trouve aussi : dans les terrains primaires des Alpes françaises (microgranulites du col du Lautaret, orthophyre du massif des Grandes Rousses) ⁽¹⁸⁾; dans la granulite du pic du Midi ⁽¹⁹⁾; dans les pegmatites des Basses-Pyrénées (Itsatson) ⁽²⁰⁾; dans les syénites, qualifiées, pour ce motif, de zirconiennes, en Norvège (Brewig, Frederichswärm), en Suède, au Groenland, au Colorado, au Canada ⁽²¹⁾, en Égypte, en Suisse, au nord-ouest du lac de Constance ⁽²²⁾.

Un zircon brun des environs de Brewig a donné : 33,43, SiO₂; 65,197, ZrO₂; 0,70, H₂O. Pour un zircon brun de Norvège on a eu : 32,53, SiO₂; 64,05, ZrO₂; 2,85, Fe₂O₃. Avec un autre, de même couleur et de même provenance, on a obtenu : 33,61, SiO₂; 64,40, ZrO₂; 0,90, Fe₂O₃.

Le zircon se rencontre également : dans les trachytes (Siebengebirge) ⁽²³⁾, Menet (Cantal); dans les trachytes et basaltes du Puy-de-Dôme,

15-158-1892. — ⁽⁹⁾ KEILHACK. B. Soc. Min. 23-264-1900. — ⁽¹⁰⁾ DAMOUR. C. R. 58-154-1864. — ⁽¹¹⁾ KRAATZ, KOSCHLAU, WÖHLER. Z. Kryst. 33-632-1900; HENNEBERG. An. Min. (4)-9-664-1846. — ⁽¹²⁾ CHURCH. Chem. N. 85-270-1902. — ⁽¹³⁾ ROSEBUSH. Z. Kryst. 6-282-1882; KÖNIG. Z. Kryst. 1-425-1877; CROSS et HILLEBRAND. Jahresb. 1545-1882. — ^(13 a) GIBBS. An. Ph. Chem. Pogg. 71-559-1847. — ⁽¹⁴⁾ JANNETTAZ. B. Soc. Min. 14-67-1891. — ⁽¹⁵⁾ TORNEBOHM. Jahresb. 1275-1877; SANDBERGER. Jahresb. 1915-1884; PHIPSON. Chem. N. 73-145-1896. — ⁽¹⁶⁾ CORSI. Z. Kryst. 6-281-1881. — ⁽¹⁷⁾ KROUSTCHOFF. B. Soc. Min. 7-222-1884. — ⁽¹⁸⁾ TERMIER. C. R. 145-971-1892. — ⁽¹⁹⁾ FROSSARD. B. Soc. Min. 10-315-1887. — ⁽²⁰⁾ LACROIX. B. Soc. Min. 14-

(Riom, Puy de Montaudon)⁽²⁴⁾; de la Haute-Loire (Expailly); dans les sables et alluvions aurifères de beaucoup de localités : Forêt Noire, vallée du Main⁽²⁵⁾, Monts Riesen, Ceylan, province de Bahia (Brésil)⁽²⁶⁾; sables de la Moselle près Metz⁽²⁷⁾, Expailly⁽²⁸⁾; dans les sables monarités de Suède, de Norvège, du Brésil, des États-Unis (Caroline du Nord : Shelby, Bellewood) et de l'Australie⁽²⁹⁾; dans les calcaires et schistes talqueux à Pfitsch (Tyrol) en cristaux incolores; dans les filons de pierre de Nil-Saint-Vincent (Belgique)⁽³⁰⁾; dans la pierre des Amazones au mont Pikés-Peak, au Colorado (échantillons de 9 mm. contenant de la magnésie)⁽³¹⁾; dans les terrains que traverse le tunnel du Saint-Gorhard⁽³²⁾; dans des galets provenant d'Australie⁽³³⁾; mélangé à d'autres pierres précieuses, dans une couche de gravier reposant sur de l'argile bleue entre Emu-Bay et Circular-Head en Tasmanie.

En somme, le zircon est très répandu; on le trouve en quantités considérables dans le comté d'Henderson. L'étude microscopique des granits et gneiss de Suède en décèle presque toujours⁽³⁴⁾. Les beaux cristaux (jargon, hyacinthe) sont rares; ce sont des pierres estimées en joaillerie. Les gisements fournissant les plus belles se trouvent : en France, dans le canton d'Expailly, près de la ville du Puy; au Portugal, près de Lisbonne; à Ceylan; au Brésil, à Serro de Frio⁽³⁵⁻³⁶⁾; au Canada, à Grenville⁽³⁷⁾; en Écosse, dans le comté de Galloway.

Un zircon incolore de Ceylan présentait la composition suivante : 53,90, SiO²; 64,80, ZrO²; un zircon jaunâtre : 52,87, SiO²; 64,25, ZrO²; 2,04, Fe²O³; un zircon incolore : 55,05, SiO²; 66,77, ZrO²; un autre incolore : 55,86, SiO²; 64,25, ZrO²; 1,08, Fe²O³⁽³⁷⁾.

L'*alvite*⁽³⁸⁾ et l'*engelhardite* sont des variétés de zircon, la seconde octaédrique. Une variété ferreuse de zircon est appelée erdmannite ou orthite.

2) MALACON. — Zircon hydraté à 5 pour 100 d'eau, isomorphe avec le zircon⁽³⁹⁾, en plaques couleur cannelle, rayant le verre, de densité oscillant entre 5,9 et 4,04. La chaleur lui enlève son eau; réduit en poudre fine, il est attaqué à chaud par l'acide sulfurique concentré; les acides chlorhydrique et azotique sont sans action.

On le trouve à Hitteroë (Norvège) et dans les pegmatites de la carrière de la Villate, près Chanteloube (Haute-Vienne). Ce dernier, analysé par Damour⁽⁴⁰⁾, a fourni : *Première analyse* : 51,25, SiO²; 61,70, ZrO²; 2,91, Fe²O³; 5,29, H²O. *Deuxième analyse* : 50,87, SiO²; 61,17, ZrO²;

524-1891. — (21) LACROIX, C. R. 110-1152-1890. — (22) LACROIX, C. R. 112-1523-1891. — (23) CHRISTSCHOFF, Jahresb. 22-40-1886. — (24) GOMMARD, C. R. 116-896-1893. — (25) SANDBERGER, Jahresb. 1915-1884. — (26) GORCEIX, B. Soc. Min. 7-209-1884; 8-52-1885. — (27) DAUBRÉE, Jahresb. 768-1851. — (28) BERZÉLIUS, An. Min. (1)-12-297-1826. — (29) GLASER, An. Ch. analytique. 1-413-1896. — (30) RENARD, Jahresb. 1859-1885. — (31) KÖNIG, Jahresb. 1275-1877. — (32) MEYER, Jahresb. 1214-1878; HASAK, Jahresb. 1214-1878. — (33) SCHMIDT, B. Soc. Min. 16-110-1895. — (34) TORNEBOUX, Geologiska Foreningens Forhandl. 3, n° 6, 1876. — (35) HUNT, Jahresb. 768-1851. — (36) FRIEDEL, An. Min. (5)-9-629-1856. — (37) COCHRAN, Jahresb. 1097-1872. — (38) FORBES, J. prakt. Chem. 66-446-1855. — (39) DAMOUR, An. Min.

5,67, Fe^3O^3 ; 5,09, H^2O ; 0,08, CaO ; 0,14, MnO ; il n'y avait que des traces de ces deux derniers corps dans la première analyse.

5) AUERBACHITE $2\text{ZrO}^2, 5\text{SiO}^2$. — Ce minéral est isomorphe avec le zircon, ce qui tend à prouver l'isomorphisme des deux oxydes ZrO^2 et SiO^2 .

III. Silicoaluminat. — La *michaelsonite* est un silicoaluminat de fer, magnésium, calcium, glucinium, cérium, lanthane, didyme, yttrium, contenant 5,44 pour 100 de ZrO^2 . Ce minéral se trouve à Hitteröc.

IV. Silicotitanat. — L'*arrhénite* est un silicotitanat de Zr, Fe, Ce, Er, hydraté qui se trouve à Ytterby.

V. Silicozirconates.. — 1) CATAPLÈTE : $\text{ZrO}, 2\text{SiO}^2; \text{NaO}, \text{SiO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Cristallise dans le système hexagonal ou pseudo-hexagonal, avec macles; jaune sale, $D = 2,8$ à $2,95$. signe optique positif, aisément fusible et attaquable par les acides (Brewig).

2) EUDIALYTE $\text{Na}^2(\text{Ca}, \text{Fe})^2(\text{SiZr})^6\text{O}^{15}$. — Outre le manganèse, elle renferme encore du tantale, lanthane, chlore; système hexagonal ou pseudo-hexagonal, avec macles, jaune sale, $D = 2,95$, signe optique positif, aisément fusible et attaquable par les acides, se trouve au Groenland et en Norvège. Une variété, l'eucolite, rouge brun, contient du cérium.

VI. Niobates. — 1) *Sipyllite*, niobate hydraté contenant 2 pour 100 de ZrO^2 (Monts Little-Friar, Virginie).

2) *Fergusonite*, niobate d'yttrium renfermant du zirconium, du cérium, de l'étain, du fer, du tungstène, de l'erbium, $D = 5,8$, lames minces, (cap Farewell, Brewig, Ytterby, États-Unis).

VII. Silicozircononiobates. — *Wœhlerite* $9(\text{Ca}, \text{Na})\text{SiO}^5, 3(\text{Ca}, \text{Na})\text{ZrO}^2, (\text{Ca}, \text{Na}^2)2\text{NbO}^5$. Elle appartient au système monoclinique; lames jaune de miel, à cassure résineuse, $D = 3,41$, fusible au chalumeau, décomposable par les acides. *Syénite* de Langesundfiord près Brewig.

VIII. Titanozirconates. — 1) POLYMIGNITE. — Titanozirconat d'Y, Ca, Fe, Mn, Ce. Se trouve en cristaux rhombiques dans la *syénite éleolitique* de Norvège.

2) ASTROPHYLITE $(\text{H}, \text{Na}, \text{K})^4, (\text{Fe}, \text{Mn})^4(\text{Ti}, \text{Zr})\text{Si}^4\text{O}^{16}$ (Brögger). — La potasse et la soude y entrent pour 8 pour 100. Silicate titanifère rhombique, lamelles jaunes.

3) ZIRKELITE. — Zirconotitanat de calcium, fer, magnésium; cubique (Jacupiranga, Brésil) (41).

4) ERSTEDTITE (synonymes : *Ostranite*, *calyptolithe*). — Variété titanifère de zircon contenant du calcium, du magnésium, du fer, substance brillante, brune, de dureté intermédiaire entre celle de la pyrite et du feldspath, $D = 3,629$. Elle se trouve en Norvège, à Arendal, sur du pyroxène. Composition d'après Forchhammer : silice 19,71, chaux 2,61, magnésium 2,05, protoxyde de fer 1,15, acide titanique et zircone 68,96, eau 5,55.

IX. Titanotantalat. — POLYCRASE. — Titanotantalat d'uranium, de zirconium, de fer, d'yttrium, de cérium, d'aluminium, de magnésium. Densité de 5 à 5,15; se trouve à Hitteröc.

(4)-15-106-1849. — (40) DANOUR. *Ann. Ch. Ph.* (3)-24-87-1848. — (41) HUSSAC et PRIOR. *B. Soc.*

X. **Minéraux contenant accessoirement du zirconium.** — Tels sont : l'*æschynite* (Miask, Oural; Norvège), la *cérite* foncée de Batoum 11,67 pour 100 de ZrO_2 (Tchernik); la *colombite* (Bavière, Groenland, Miask); l'*euxénite* de Brewig et d'Arendal⁽⁴²⁾; l'*hypersthénite* de Radauthal près Harzburg⁽⁴³⁾; la *samarskite* de Miask et de la Caroline du Nord et sa variété *nohlite*; la *seybertite* (jusqu'à 2,05 pour 100 ZrO_2); la *tritomite*, la *zoisite* de Saualpe, en Carinthie (2 pour 100 ZrO_2), et de Brewig⁽⁴⁵⁾, l'*edwardsite*, de Norwich (Connecticut), 7,77 ZrO_2 pour 100, et quelques échantillons de *monazite* du sud de la Norvège (0,66 pour 100 de ZrO_2).

Mauzelius a rencontré cet élément dans différents minéraux rapportés par Flink⁽⁴⁶⁾ du Groenland. Mazade⁽⁴⁷⁾ en aurait trouvé dans les eaux de Neyrac (Ardèche) et dans leur dépôt ocreux. Cette analyse a été contestée par Henry⁽⁴⁸⁾; Säfström a caractérisé du zirconium dans les scories des usines de Taberg (Suède).

Historique. — En 1789, Klaproth⁽⁴⁹⁾ découvrit une terre nouvelle, la zircone, en soumettant à l'analyse les jargons de Ceylan; il la retrouva dans les hyacinthes de Ceylan⁽⁵⁰⁾. Guyton de Morveau⁽⁵¹⁾ et Vauquelin⁽⁵²⁾ prouvèrent l'identité des hyacinthes d'Expailly avec celles de Ceylan. Pfaff⁽⁵³⁾ montra l'isomorphisme de la zircone et du rutile. Chevreul⁽⁵⁴⁾ fit des recherches sur la préparation de la zircone, sa séparation d'avec le fer et ses caractères analytiques. La constatation des différentes densités du zircon, amena Svanberg⁽⁵⁵⁾, en 1845, à considérer la zircone comme un mélange de trois oxydes métalliques; il donna le nom de *norine* à l'un d'eux. Sjögren⁽⁵⁶⁾ conclut à des résultats analogues en étudiant la catapléite. Aucun chimiste⁽⁵⁷⁻⁶⁶⁻¹⁸⁰⁾ ne retrouva ces oxydes, même en suivant les méthodes de séparation de Svanberg. Church⁽⁵⁸⁾ signala, en 1866, le spectre d'absorption que présentent les différentes variétés de zircone; il l'attribua à la présence des oxydes de Svanberg. Sorby⁽⁵⁹⁾ crut à la présence d'un élément nouveau le jargonium, en observant le spectre d'absorption caractéristique qu'offrent les jargons de Ceylan. Ce nouvel élément ne fut pas isolé⁽⁶⁰⁻¹⁸⁶⁾, et Sorby reconnut lui-même que les raies particulières, qu'il avait remarquées, étaient dues à l'urane. Becquerel⁽⁶¹⁾ identifia ces raies avec celles du protoxyde d'uranium, et conclut à la présence d'un composé uraneux dans le zircon.

Berzélius⁽⁶²⁾ isola le zirconium à l'état amorphe en 1824. Becquerel⁽⁷¹⁾

Min. 18-456-1895. — (42) HOFMANN et PRANDTL. Ber. Chem. Gesell. 34-1064-1901. — (43) ROSE. Jahresh. 1277-1870. — (44) LE VERRIER. C. R. 109-58-1889. — (45) KUNESZA. Jahresh. 822-1854. — (46) FLINK. B. Soc. Min. 23-29-50-55-54-1900. — (47) MAZADE. C. R. 34-952-1852. — (48) HENRY. J. Pharm. Ch. 3-24-505-1855. — (49) KLAPROTH. Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper 1-209-1789. — (50) KLAPROTH, loc. cit. 1-203-1795. — (51) GUYTON DE MORVEAU. An. Ch. Ph. (1)-21-72-1797. — (52) VAUQUELIN. An. Ch. Ph. (1)-22-179-1797. — (53) PFAFF. J. Chem. Ph. Schweig. 28-102-1820. — (54) CHEVREUL. An. Ch. Ph. (2)-13-245-1820. — (55) SVANBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 65-517-1845. — (56) SJÖGREN. J. prakt. Chem. 55-298-1852. — (57) NYLANDER. Lunds Universitets Arsskrift, n° 2, 1864; BERLIN. J. prakt. Chem. 58-145-1855. — (58) CHURCH. Intellectual observer 291-1866. — (59) SORBY. An. Ph. Chem. Pogg. 138-58-1860. — (60) FORBES. Chem. N. 19-277-1869; HANNAY. J. Chem. Soc. 26-705-1875. — (61) BECQUEREL. C. R. 101-1252-1885. — (62) BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 4-

obtint le métal en lamelles cristallines très altérables par électrolyse de son chlorure en 1831. Troost⁽⁶⁰⁾, en 1865, retira le zirconium cristallisé de ses composés halogénés; plus tard (1895) ce corps simple fut préparé au four électrique par réduction de la zircone par le charbon par Moissan⁽⁶⁸⁾ et par Troost⁽⁷⁰⁾.

Berzélius attribua successivement à la zircone les formules : ZrO^5 et Zr^2O^3 . Hermann⁽¹⁸⁰⁾ adopta cette dernière, mais Gmelin préféra ZrO . Deville et Troost⁽⁶³⁾, après détermination de la densité de vapeur du chlorure de zirconium, assignèrent, les premiers, à la zircone, la formule ZrO^2 . Cette dernière a été rendue certaine : 1° par la mesure de la chaleur spécifique du zirconium; 2° par l'isomorphisme de la zircone avec le rutile (Rose)⁽⁶⁴⁾, et celui des fluozirconates avec les fluosilicates, fluoritanates et fluostannates (Marignac)⁽⁶⁵⁾.

Préparation. — I. **Zirconium amorphe.** — 1) Berzélius réduit le fluozirconate de potassium par le potassium. Le mélange des deux corps est chauffé au rouge dans un creuset de fer. La masse ainsi obtenue est mise en digestion avec de l'acide chlorhydrique et additionnée de sel ammoniac pour favoriser le dépôt de zirconium; elle est finalement lavée à l'eau chargée de sel ammoniac, puis à l'alcool.

Le zirconium amorphe se forme encore :

2) Par la réduction du chlorure de zirconium passant en vapeur sur le sodium contenu dans un tube porté au rouge (Troost)⁽⁶⁶⁾.

3) Par la réduction du chlorure double de zirconium et de sodium chauffé dans un creuset avec du sodium et du zinc. Le sodium peut être remplacé par le magnésium.

4) Par la réduction de la zircone au moyen du magnésium (Phipson)⁽⁶⁷⁾; elle s'effectue au moment de la fusion du magnésium.

II. **Zirconium cristallisé.** — 1° Il se prépare en traitant le fluorure double de zirconium et de potassium par l'aluminium.

Troost⁽⁶⁶⁾ mélange le fluozirconate (1 p.) avec l'aluminium (1 p. 1/2); il introduit le tout dans un creuset en charbon de cornue qu'il porte à la température de fusion du fer. Après refroidissement, la surface de l'aluminium présente des lamelles cristallines, serrées les unes contre les autres comme les feuillets d'un livre.

Le culot, traité par l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau, abandonne des lames de zirconium retenant une petite quantité d'aluminium⁽⁶⁹⁻¹⁰⁵⁾.

2° En réduisant la zircone par le charbon. Moissan⁽⁶⁸⁾ chauffe, au four électrique pendant quelques minutes, de la zircone en quantité notable dans un creuset de charbon, par un courant de 560 ampères et 70 volts. Après l'expérience, il trouve un culot de zirconium, sous l'excès de zircone fondue. Ce produit qui retient des quantités variables de zircone,

124-1825; 8-186-1826. — ⁽⁶⁵⁾ DEVILLE et TROOST. An. Ch. Ph. (3)-58-281-1860. — ⁽⁶⁴⁾ ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 407-602-1839. — ⁽⁶³⁾ MARIIGNAC. An. Ch. Ph. (3)-60-257-1860. —

est exempt de carbone et d'azote. Le même auteur obtient également, dans les mêmes conditions, une fonte de zirconium, en ajoutant un excès de charbon de sucre à la zircone soumise à l'expérience. L'affinage de ce carbure, par fusion avec la zircone, fournit du zirconium métallique pur.

Troost⁽⁷⁰⁾ prépare d'abord le carbure ZrC^2 en soumettant à l'action de l'arc électrique un mélange de zircone et de charbon; puis il affine ce corps dans l'arc, après avoir brasqué la coupelle de charbon avec de la zircone.

Le zirconium cristallisé se forme encore :

3° Par le zirconate de sodium que l'on décompose à l'aide du fer, à la température de fusion du cuivre. Cette réaction a permis à Troost⁽⁶⁶⁾ d'obtenir du zirconium en petites écailles très légères et d'un gris d'acier.

4° Par électrolyse du fluozirconate de potassium Troost⁽⁶⁶⁾ obtient des paillettes cristallines très brillantes, qui se forment dans la masse du fluorure; elles décomposeraient l'eau à froid.

5° Par le chlorure double de zirconium et de sodium qui peut remplacer le fluorure double de zirconium et de potassium dans les préparations précédentes.

Propriétés physiques. — 1° *Zirconium amorphe.* — C'est un corps pulvérulent, rappelant la poussière de charbon; sa grande ténuité le fait passer à travers les filtres; il devient brillant sous le brunissoir et est mauvais conducteur de l'électricité.

2° *Zirconium cristallisé.* — Il se présente en larges lames brillantes ressemblant à l'antimoine et en possédant la couleur, l'éclat et la fragilité; il se clive facilement suivant deux plans, faisant entre eux un angle de 93° et appartenant probablement au système clinorhombique. $D = 4,15$ (Troost), $4,25$ (Moissan), P. F. 1300° (66). Chaleur spécifique : $0,0666$ (Mixer et Dana)⁽⁷²⁾. Dureté très grande (Troost); le verre et le rubis sont rayés avec facilité (Moissan). Son spectre contient des bandes nombreuses, surtout dans le violet et l'ultra-violet; il présente 3 maxima bien nets dont le plus intense est formé de deux belles raies brillantes dans l'ultra-violet (Thalen)⁽⁷³⁾; c'est un élément para-magnétique (Meyer)⁽⁷⁴⁾.

Propriétés chimiques. — *Zirconium amorphe.* — Cet élément étudié par Berzélius⁽⁷⁵⁾, puis par Troost⁽⁶⁶⁾, est très inflammable; chauffé à l'air libre, il brûle au-dessous du rouge; chauffé dans le vide et projeté dans l'air après refroidissement, il brûle comme le fer pyrophorique. Le soufre s'unit à lui si on les chauffe dans le vide ou dans un courant d'hydrogène. Un courant d'ammoniac ou de cyanogène passant sur cet élément fortement chauffé le transforme en azoture. L'acide sulfurique concentré et froid le dissout. La fusion avec les carbonates alcalins ou avec le mélange d'azotate et de chlorate de potassium l'oxyde et le transforme en zirconate. Il présente, en outre, les propriétés du zirco-

(66) TROOST. C. R. 61-109-1865. — (67) PHIPSON. C. R. 61-745-1865; DENNIS et SPENCER. J. Am. Chem. Soc. 18-673-1896. — (68) MOISSAN. C. R. 116-1222-1893. — (69) WEDEKIND. Z.

nium cristallisé avec cette différence que son état de division extrême le rend plus attaquable.

Zirconium cristallisé. — Le zirconium cristallisé brûle dans le chlore au rouge sombre avec incandescence en donnant le chlorure $ZrCl_4$; il résiste à l'action de l'oxygène au rouge vif; il se recouvre au rouge blanc d'une couche mince irisée d'oxyde qui protège le reste de l'élément; sa combustion n'a lieu qu'à la flamme du chalumeau oxyhydrique. Il s'unit directement à l'azote à la température de fusion du platine.

L'acide fluorhydrique, en solution concentrée ou étendue, le dissout rapidement; même à froid, c'est son véritable dissolvant. L'acide chlorhydrique en solution n'agit pas à froid; lorsqu'il est concentré, il y a attaque à partir de 50° , mais l'action est encore lente à 100° . L'acide chlorhydrique gazeux est décomposé au rouge sombre avec formation de $ZrCl_4$. A froid, il n'est pas attaqué par les acides sulfurique, azotique; très peu par l'eau régale. A chaud, l'attaque est très lente par ces mêmes acides concentrés; rapide par l'eau régale. Ces divers agents forment des sels parfois cristallisés. L'hydrate de potassium en fusion est décomposé; il y a oxydation de l'élément avec dégagement d'hydrogène. La silice est réduite au rouge blanc, avec mise en liberté de silicium amorphe. Dans les mêmes conditions, l'anhydride borique ne paraît pas sensiblement altéré.

Le zirconium a plus d'analogie avec le silicium qu'avec aucun autre élément.

Caractères et analyse. — Les sels de zirconium sont généralement blancs; leurs solutions, incolores avec saveur astringente. Ils donnent les réactions suivantes :

Hydrogène sulfuré. — Rien.

Sulfures alcalins. — Précipité d'hydrate. En présence de l'acide tartrique : rien.

Carbonates et bicarbonates alcalins. — Précipité blanc, floconneux de carbonate basique soluble dans un grand excès de réactif; se forme très aisément à l'ébullition avec les bicarbonates de sodium ou de potassium (Haber) ⁽⁷⁶⁾.

Potasse, soude, ammoniacque. — Précipité blanc d'oxyde hydraté, insoluble dans un excès de réactif; en présence de l'acide tartrique : rien. Si la précipitation a été faite : 1° à froid, l'hydrate est soluble dans les acides étendus; 2° à chaud, insoluble. Le chlorhydrate d'ammonium n'empêche pas la précipitation par l'ammoniacque.

Acide fluorhydrique. — Rien.

Acide phosphorique et phosphates. — Précipité blanc de phosphate.

Acide chromique. — Précipité floconneux jaune orangé se formant lentement à l'ébullition (Haber) ⁽⁷⁶⁾.

Elektr. 10-351-335-1904. — ⁽⁷⁰⁾ TROOST. C. R. 116-1227-1895. — ⁽⁷¹⁾ BECQUEREL. AN. CH. Ph. (2)-48-337-1831. — ⁽⁷²⁾ MIXTER et DANA. AN. Chem. Pharm. Lieb. 169-338-1873. —

Acide oxalique et oxalate d'ammonium. — Précipité blanc, cristallisé, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans un grand excès de réactif; cette dernière solution est entièrement précipitée par l'ammoniaque, elle n'est pas précipitée par le carbonate d'ammonium.

Acide tartrique. — Précipité floconneux incomplet, soluble dans un excès de réactif et dans l'acétate de sodium.

Tartrates alcalins. — Précipité blanc soluble dans la potasse.

Acide citrique. — *Acide malique* (Haber)⁽⁷⁶⁾. — Précipité gélatineux se formant à l'ébullition; soluble dans un excès de réactif et dans l'acétate de sodium.

Eau oxygénée. — Précipité d'hydrate de pentoxyde de zirconium Zr^2O_5 .

Iodate de potassium ou sodium. — Précipité d'iodate, en solution neutre; à chaud, la précipitation est totale.

Sulfate de potassium. — Précipité blanc de sulfate double de zirconium et de potassium; peu soluble dans l'eau, insoluble en présence d'un excès de sulfate de potassium; soluble dans l'acide chlorhydrique s'il n'y a pas eu ébullition.

Sulfate de sodium. — Rien.

Hyposulfite de sodium. — Précipité blanc à l'ébullition; réaction très sensible.

Cyanure de potassium. — Précipité d'hydrate.

Ferrocyanure de potassium en solution neutre. — Précipité jaunâtre; en solution acide: rien (Chevreul)⁽⁸⁴⁾.

Ferricyanure de potassium. — Précipité verdâtre avec le sulfate de zirconium en solution neutre, et avec le chlorure de zirconium en solution acide.

Acétate de sodium. — Précipité blanc floconneux se formant à l'ébullition.⁽⁷⁶⁾

Succinates et benzoates alcalins. — Précipité blanc.

Noix de galle. — Précipité gélatineux, blanc jaunâtre, se séparant lentement; soluble dans un excès de réactif. On obtient ce précipité avec le sulfate neutre de zirconium; avec le chlorure: rien.

Papier de curcuma. — Coloration orangé dans la solution chlorhydrique du sel de zirconium. Cette réaction masque celle de l'acide borique.

La coloration jaune des sels ferriques, la coloration brune que donne l'acide titanique avec le papier de curcuma doivent être évitées. Pour cela, on fait passer le fer à l'état de chlorure ferreux⁽⁷⁷⁾ et l'on réduit l'acide titanique en traitant la solution par le zinc, la solution d'oxyde de titane n'agissant pas sur le papier (Pizani)⁽⁸²⁾.

Au chalumeau. — Les composés du zirconium ne donnent pas de réaction colorée. Dans les perles la zircone est dissoute; elles sont opaques à froid. Les sels de zirconium à acides volatils paraissent, par le

(75) THALEN. Acta Soc. Sc. Upsaliensis 3-6-1868; SORET. Ar. Sc. ph. nat. (3)-4-92-1880; TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 73-620-1871. — (74) MEYER. Monasth. Chem. 20-793-1899. — (76) BRUNZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-29-337-1823. — (76) HABER. The analyst. 23-135-1898. — (77) BRUSK. J.

grillage, de la zircon; elle devient incandescente lorsqu'on la chauffe sur le charbon.

Recherche microchimique. — 1° Cette recherche consiste à produire des cristaux : soit d'oxalate zirconopotassique, soit de fluozirconate basique de potassium (Pozzi Escot) ⁽⁷⁸⁾ ou bien de fluozirconate basique de rubidium.

2° Par le bimolybdate de lithium ⁽⁷⁹⁾ qui exerce sur les éléments du zircon une action minéralisatrice, on obtient, en quelques heures, des cristaux de zircon sans élever la température au-dessus de 700°.

3° La matière à essayer (silicate ou hydrate précipité de zirconium) est mélangée avec deux fois son poids de carbonate de sodium, placée dans un creuset de platine et maintenue au rouge vif pendant cinq minutes; après refroidissement et lessivage, on obtient des lamelles hexagonales de zircon. Cette réaction est la plus précise ⁽⁸⁰⁾. En opérant sur le zircon, les auteurs ont constaté que le poids des lamelles hexagonales représente sensiblement la totalité de la zircon du minéral. On peut opérer sur 0,005 de zircon.

Dosage. — On effectue le dosage sous forme d'oxyde : si l'acide du sel de zirconium est volatil, on obtient l'oxyde par simple calcination. Dans le cas contraire, après attaque et dissolution du sel, on précipite la zircon; le précipité formé est lavé avant et après une première dessiccation, puis calciné avec précaution.

L'attaque se produit au moyen des acides ou des alcalis en fusion. Pour les silicates naturels, par fusion avec le carbonate de sodium, l'acide borique ou le fluorhydrate de fluorure de potassium; pour les phosphates par fusion avec un excès de soude. La dissolution se produit dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique. La précipitation est obtenue au moyen de l'ammoniaque, de l'hyposulfite de sodium ou du sulfate de potassium en excès; dans ce dernier cas, il faut redissoudre et précipiter de nouveau par l'ammoniaque.

SÉPARATION DU ZIRCONIUM ET DU TITANE. — Berzélius a étudié cette question ⁽⁸¹⁾.

Première méthode. — Attaquer par le fluorhydrate de fluorure de potassium en fusion, reprendre par l'eau chaude, traiter par l'eau oxygénée qui sépare l'acide titanique. Bailey ⁽¹³⁴⁾ précipite le zirconium par l'addition d'eau oxygénée à la solution étendue des sulfates.

Deuxième méthode (Hermann) ⁽¹⁰⁰⁾. — On prépare une solution chlorhydrique étendue, puis l'on ajoute de l'oxalate et du carbonate d'ammonium; on fait bouillir. La majeure partie de l'acide titanique se dépose exempt de zircon, mais il en reste un peu en solution. Pour l'éliminer, il suffit d'évaporer en présence d'acide chlorhydrique, l'oxychlorure de zirconium se sépare par cristallisation.

Troisième méthode. — Faire bouillir la zircon, souillée d'acide

prakt. Chem. 62-7-1854. — ⁽⁷⁸⁾ Pozzi Escot. An. Ch. analytique 4-401-1899. — ⁽⁷⁹⁾ HAUTEVEUILLE et PERRY. C. R. 107-1000-1888. — ⁽⁸⁰⁾ MICHEL LÉVY et BOURGEOIS. C. R. 94-812-1882.

titanique, avec de l'acide acétique; le zirconium est dissous, le titane est précipité.

Quatrième méthode (Pizani)⁽⁸²⁾. — Peser la zircone impure, l'attaquer au bisulfate de potassium, doser le titane; on a la zircone par différence. Pour doser le titane, réduire l'acide titanique en solution chlorhydrique par le zinc à l'état de sel inférieur; verser dans la liqueur de réduction ainsi obtenue, du permanganate titré jusqu'à coloration rose et calculer la quantité d'acide titanique correspondant.

Poids atomique. — La première détermination est due à Berzélius (1824); il calcinait le sulfate de zirconium et dosait la zircone. Il trouva 67, comme moyenne de six déterminations, en attribuant à la zircone la formule Zr^2O^3 . Ce nombre revient à 89,46 pour la formule ZrO^2 ($O=16$).

Hermann⁽¹⁵⁰⁾ proposa 88,56, puis 89,07 et 90,76, par l'analyse du chlorure et de l'oxychlorure; Deville et Troost⁽⁸³⁾ 89,4, par la densité de vapeur du chlorure de zirconium; Marignac⁽⁸⁵⁾ 90,64, par l'étude du fluozirconate de potassium; Weibull⁽⁸⁴⁾ 89,55, moyenne de 7 déterminations, par la méthode de Berzélius; Meyer et Seubert⁽⁸⁵⁾ 90,4 ($II=1$); Ostwald 90,67 ($O=16$); Clève 90; Bailey⁽⁸⁶⁾ 90,401 ($II=1$), par la méthode de Berzélius.

Venable⁽⁸⁷⁾ a trouvé 90,78, moyenne de dix opérations, avec écarts extrêmes de 0,25. Il desséchait le chlorure de zirconium, à 100° , pendant quatre jours, dans l'acide chlorhydrique, le pesait puis le redissolvait dans l'eau; il évaporait ensuite la solution et calcinait jusqu'au blanc, dans un creuset de platine; cette opération durait également quatre jours. La table des poids atomiques de la Commission internationale donne 90,6 ($O=16$) et 89,9 ($II=1$)⁽⁸⁸⁾.

Valence. — Le zirconium est tétravalent et l'oxyde ZrO , le zirconyle, fonctionne comme radical bivalent.

HYDRURE DE ZIRCONIUM

PRÉPARATION. — Winkler⁽⁸⁹⁾ réduit la zircone par le magnésium en poudre, au rouge vif, en présence de l'hydrogène. La réaction s'opère dans un tube à combustion, parcouru par un courant de ce gaz; elle se fait tranquillement et sans apparence de dégagement de chaleur. L'absorption d'hydrogène est facile à constater; on obtiendrait, d'après Winkler, un hydrure: ZrH^2 ⁽⁹⁰⁾.

— (81) BERZÉLIUS. *An. Min.* 2-1-145-1827. — (32) PIZANI. *C. R.* 59-298-1864. — (83) DEVILLE et TROOST. *C. R.* 45-821-1857. — (84) WEIBULL. *Lunds universitets Arsskrift*. 2^e partie 18-1881-1882. — (85) MEYER et SEUBERT. *Atomgewichte de Leipzig*. 1885. — (86) BAILEY. *Chem. Centr. Bl.* (2)-341-1889. — (87) VENABLE. *J. Am. Chem. Soc.* 20-273-1898. — (88) MOISSAN, CLARKE, SEUBERT, THORPE, OSTWALD. *Commission internationale des poids atomiques*, 1903. — (89) WINKLER. *Ber. Chem. Gesell.* 23-2642 et 2668-1890. — (90) WINKLER. *Ber. Chem. Gesell.* 24-

PROPRIÉTÉS. — C'est une masse de couleur noire, très combustible avec formation de zircone. Sa combustion dans l'air produit d'abord une flamme verdâtre, puis l'incandescence. Les acides n'ont presque pas d'action, ce qui permet de l'isoler du magnésium. Les lessives alcalines l'attaquent avec dégagement d'hydrogène.

FLUORURE DE ZIRCONIUM

PRÉPARATION. — I. **Fluorure anhydre** ZrF^4 . — On l'obtient : 1° par l'action de l'acide fluorhydrique sur la zircone à haute température (Deville et Caron)⁽⁹¹⁾.

2° En chauffant la zircone avec deux fois son poids de fluorhydrate de fluorure d'ammonium; le fluorure d'ammonium se dégage.

3° Par un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange pulvérulent de zircone et de fluorure de calcium en excès. La réaction s'accomplit au rouge, le mélange étant placé dans des nacelles en charbon, contenues dans un tube de même matière⁽⁹²⁾.

II. **Fluorure hydraté** $ZrF^4 \cdot 5H^2O$. — On le prépare : 1° En faisant dissoudre l'hydrate de zirconium dans l'acide fluorhydrique.

2° En faisant dissoudre dans l'eau acidulée par de l'acide fluorhydrique, le résidu de la distillation sèche de la zircone et du fluorhydrate de fluorure d'ammonium.

PROPRIÉTÉS. — 1° **Fluorure anhydre**. — Cristaux appartenant au système hexagonal, incolores, transparents⁽⁹²⁾, volatils au rouge blanc, insolubles dans l'eau, inattaquables par les acides.

2° **Fluorure hydraté**. — Cristaux brillants, tricliniques⁽⁹³⁾, à faces courbes, surtout la base suivant laquelle ils sont aplatis et élargis; ils se décomposent par la chaleur en donnant de la zircone et de l'acide fluorhydrique, sont solubles dans l'eau, mais la solution se trouble en déposant un sel basique amorphe; l'ammoniaque y produit un précipité retenant du fluor. Ils sont solubles dans l'acide fluorhydrique étendu, avec formation d'acide fluozirconique.

Acide fluozirconique $ZrF^6H^2 = ZrF^4, H^2F^2$. — Il n'a pas été isolé, mais on connaît les fluozirconates, sels cristallisables classés en : 1° fluozirconates neutres; exemple : $ZrF^6K^2 = ZrF^4, K^2F^2$; 2° fluozirconates acides; exemple : $ZrF^4 + ZrF^6K^2 = 2ZrF^4, K^2F^2$; 3° fluozirconates basiques, tels que le sel de potassium $ZrF^6K^2 + KF = ZrF^4, 3KF$ ou le sel de sodium : $2ZrF^6Na^2 + NaF = 2ZrF^4, 5NaF$ (Marignac).

L'isomorphisme des fluozirconates de zinc et de nickel, des fluosilicates, fluotitanates, fluostannates des mêmes métaux est complet; on ne peut distinguer les cristaux. C'est le seul exemple d'isomorphisme entre ces différentes familles. D'après Marignac⁽⁹³⁾, un isomorphisme aussi

873-1891. — (91) DEVILLE et CARON. An. Ch. Ph. (4)-5-109-1865. — (92) DEVILLE. An. Ch. Ph. (5)-49-84-1857. — (93) WÖHLER. An. Ph. Chem. Pogg. 48-94-1859; MELLISS. Jahresb. 328-

absolu ne doit pas être considéré comme accidentel; cette coïncidence, jointe aux conclusions que l'on peut tirer de la constitution des fluozirconates, permet de rapprocher la zirconite des acides silicique, titanique et stannique.

PRÉPARATION DES FLUOZIRCONATES. — Pour préparer les fluozirconates, on fait dissoudre les carbonates ou les oxydes dans l'acide fluozirconique. On n'obtient pas de fluozirconates avec les métaux dont les fluorures sont insolubles (calcium, strontium, baryum) (Mariguac).

Dans certaines conditions, l'eau décompose les fluozirconates en produisant un dégagement d'acide fluorhydrique et un résidu de zirconite et d'oxyde métallique. Cette décomposition s'observe : 1° Quand on veut les débarrasser de leur eau de cristallisation par la chaleur. 2° Quand on soumet ces corps à une calcination prolongée; car l'humidité atmosphérique intervient. (Les fluozirconates de potassium et de sodium résistent au rouge.)

TÉTRACHLORURE DE ZIRCONIUM $ZrCl_4 = 252,5$ (Zr : 59,010; Cl : 60,989)

PRÉPARATION. — Le tétrachlorure de zirconium peut être préparé : 1° Par l'action du chlore sec au rouge vif sur un mélange de zirconite et de charbon^(95-96 a-138). On peut partir des zircons que l'on mélange intimement avec le charbon. Le chlorure impur obtenu est purifié par distillations répétées dans l'hydrogène. Dans cette opération, pour éviter la présence des chlorures de silicium et de titane plus volatils, on condense le chlorure de zirconium rapidement à une température aussi élevée que possible. Le charbon peut être remplacé par une matière quelconque susceptible d'en produire⁽⁹⁵⁾.

2° Par l'action du chlore sec au rouge sombre sur le carbure de zirconium ZrC de Moissan et Lengfeld⁽⁹⁷⁾. Avec la fonte de zirconium provenant de l'action du charbon sur le zircon, au four électrique, ils préparent un chlorure de zirconium, accompagné d'un peu de chlorure de fer et de chlorure de silicium, qu'ils purifient (Voir leur préparation de la zirconite amorphe).

On obtient encore ce chlorure par les méthodes suivantes :

3° Par l'action du chlorure de silicium sur la zirconite. Il y a formation de chlorure de zirconium qui se sublime et de silicate de zirconium amorphe qui reste dans le tube de porcelaine (Troost et Hautefeuille)⁽⁹¹⁾.

4° En faisant réagir du chlorure de bore sur la zirconite (Troost et Hautefeuille)⁽⁹¹⁾.

5° Par l'action du tétrachlorure de carbone sur la zirconite (Demarcay)^(94 a).

6° En ajoutant de l'acide chlorhydrique à de la zirconite hydratée. La solution est mise à évaporer, et les cristaux sont séchés dans un courant lent de gaz chlorhydrique sec à 110° (Venable)⁽⁹⁵⁾.

1870; TESSIÉ DU MOTAY. Chem. N. 18-276-1868; QUANTIN. C. R. 104-223-1887; HINZBERG-Jahresb. 1-555-1887. — (94) TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 75-1819-1872. — (94 a) DEMARCAÏ.

7° Par l'action du perchlorure de phosphore sur la zircone fraîchement calcinée. L'opération s'effectue à 190°, en tube scellé, après départ de l'air; le chlorure obtenu est purifié par sublimation dans un courant de chlore (Smith et Harris)⁽⁹⁶⁾.

PROPRIÉTÉS. — C'est un corps blanc, fumant à l'air, cristallisant par sublimation, qui se dissout dans l'eau avec élévation de température; D. V. moyenne : 8,1, théorique, 8⁽⁹⁵⁾. Il forme des sels doubles avec le perchlorure de phosphore, le chlorure de sodium, le chlorure de potassium; il absorbe l'ammoniac⁽⁹⁸⁾. Il ne se combine pas avec : l'hexachlorure de tungstène, le chlorure de nitrosyle, le bioxyde d'azote, le cyanogène; l'acide cyanhydrique, les nitriles gras ou aromatiques (Matthews)⁽⁹⁹⁾.

Chlorure de zirconium hydraté. — Il n'a pas été isolé. En attaquant la zircone par l'acide chlorhydrique concentré, on obtient une liqueur donnant, par évaporation, des aiguilles soyeuses. Ces cristaux constituent des mélanges complexes de chlorure et d'oxychlorures (Venable)⁽⁹⁵⁻¹⁰⁰⁾. Si l'on cherche à les sécher, soit à l'aide du chlorure de calcium, soit au moyen d'acide sulfurique, la diminution de poids qu'ils subissent résulte du départ de l'acide chlorhydrique.

Chlorures de zirconium ammoniacaux. — Le chlorure de zirconium absorbe déjà l'ammoniac à froid⁽⁹⁸⁾. Avec le tétrachlorure sec, on engendre : à froid, $ZrCl^4, 2AzH^3$ ⁽⁹⁹⁾; à chaud, $ZrCl^4, 4AzH^3$ ⁽⁹⁸⁻⁹⁹⁾. La combinaison $ZrCl^4, 8AzH^3$ est un précipité blanc qui se forme par le passage d'un courant d'ammoniac sec dans une solution éthérée de tétrachlorure de zirconium (Matthews)⁽⁹⁹⁾.

TÉTRABROMURE DE ZIRCONIUM $ZrBr^4 = 410,54$ (Zr : 22,002; Br : 77,007)

PRÉPARATION. — On obtient ce bromure par l'action du brome sur un mélange de zircone et de charbon porté au rouge vif. Des boulettes de zircone et de charbon de sucre, agglomérées à l'aide d'empois d'auidon, sont desséchées, calcinées et placées dans un tube en verre de Bohême. On fait passer dans ce tube un courant d'anhydride carbonique ayant barboté dans du brome.

PROPRIÉTÉS. — C'est une poudre blanche, cristalline, déliquescente, volatile; est décomposée énergiquement par l'eau qui la transforme en oxybromure; elle n'est pas réduite au rouge blanc par l'hydrogène (Melliss)⁽¹⁰¹⁾.

Bromure de zirconium ammoniacal. — La combinaison $ZrBr^4, 4AzH^3$ est une poudre blanche, stable à l'air, qui se forme : 1° par l'action de l'ammoniac sur le tétrabromure sec et lavages à l'éther⁽⁹⁹⁾; 2° par le passage d'un courant d'ammoniac dans une solution éthérée de tétrabromure de zirconium.

C. R. 104-111-1887. — ⁽⁹⁶⁾ VENABLE. J. Am. Chem. Soc. 16-469-1894; 17-448-1895. — ⁽⁹⁵⁾ SMITH et HARRIS. J. Am. Chem. Soc. 17-654-1895. — ⁽⁹⁷⁾ MOISSAN et LENGFELD. C. R.

Tétraiodure de zirconium ZrI_4 . — PRÉPARATION. — Il se produit dans l'action de l'acide iodhydrique sur le zirconium ⁽¹⁰²⁾. De l'hydrogène purifié et desséché entraîne de la vapeur d'iode dans un premier tube rempli de pierre ponce et chauffé au rouge; l'acide iodhydrique, ainsi engendré, passe dans un second tube contenant du zirconium et également maintenu au rouge. L'opération dure quatre heures. Il se forme d'abord un sublimé blanc, amorphe, qui peu à peu devient cristallin. On ne peut le préparer ni comme le bromure, ni par l'action de l'iodure de potassium sur le bromure de zirconium (Melliss) ⁽¹⁰¹⁾. La dissolution de la zircone hydratée dans l'acide iodhydrique donne, par évaporation, des aiguilles incolores de tétraiodure (Venable et Boskerville) ⁽¹⁴⁵⁾.

PROPRIÉTÉS. — Ce sont des cubes microscopiques, incolores, insolubles dans l'eau et dans le sulfure de carbone. Chauffés dans un courant d'hydrogène, ils se décomposent avec dégagement d'iode et d'acide iodhydrique. Chauffés dans l'air, ils se subliment après fusion. Ils sont attaquables par l'acide sulfurique et non altérés par les acides chlorhydrique, azotique, ou leur mélange.

Protoxyde de zirconium ZrO . — PRÉPARATION. — Winckler chauffe un mélange de zircone et de magnésium dans un courant d'hydrogène ⁽⁸⁹⁾. Il recommande de ne prendre qu'un atome de magnésium pour une molécule de zircone, car, avec un excès de magnésium, on forme l'hydrure. Après refroidissement, dans l'hydrogène, on lave la masse obtenue par de l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau, l'alcool, l'éther; on sèche finalement dans le vide.

PROPRIÉTÉS. — C'est une poudre noire, pyrophorique, qui, chauffée à l'air, donne de la zircone. Elle est inattaquable par les acides, même à chaud.

ZIRCONÈ $ZrO_2 = 122,7$ (Zr : 73,928 ; O : 26,071)

Historique. — Cet oxyde fut caractérisée par Klaproth, en 1789. Il constitue la combinaison la plus importante du zirconium et sert de point de départ pour la préparation des autres composés de cet élément.

Préparation. — I. **Zircone amorphe.** — La zircone se retire ordinairement du zircon, silicate de zirconium renfermant du fer, comme principale impureté.

1° *Klaproth et Berzélius* attaquaient le zircon par le carbonate de sodium sec, en ajoutant de temps en temps des fragments de soude-Berthier ⁽¹⁰⁸⁾ recommandant d'éviter la potasse qui forme, avec la zircone, des sels doubles difficiles à décomposer.

2° *Rose* ⁽¹⁰⁶⁾ traitait le zircon par le fluorhydrate de fluorure d'ammonium. D'après Potyka ⁽¹⁰⁷⁾ et Maignac, l'attaque n'est complète que sur

122-651-1896. — ⁽⁹⁸⁾ PAJRELL. B. Soc. Ch. (2)-20-65-1875. — ⁽⁹⁹⁾ MERRIT MATTHEWS. J. Am. Chem. Soc. 20-815-859-845-1898. — ⁽¹⁰⁰⁾ LINNMAN. Chem. Zeit. 9-1244-1885. — ⁽¹⁰¹⁾ MELLISS. Z. Chem. (2)-6-296-1870. — ⁽¹⁰²⁾ DENNIS et SPENCER. J. Am. Chem. Soc. 12-

le zircon porphyrisé; la dureté du zircon rend cette porphyrisation très difficile.

3° *Procédé B. Franz* ⁽¹⁰⁵⁾. — On désagrège le zircon par le bisulfate de potassium et l'on épuise par l'eau; on forme ainsi un sulfate basique de zirconium insoluble. On traite ce sel par la soude fondue; on reprend la masse obtenue par l'eau qui entraîne le silicate de sodium. Le résidu est ensuite attaqué par l'acide sulfurique; on obtient alors une solution de sulfate de zirconium que l'on précipite par l'ammoniaque.

4° *Procédé Weibull* ⁽⁸⁴⁾. — On calcine le zircon, puis on le projette encore incandescent dans l'eau froide; on peut alors le piler facilement. Sa poudre fine est mélangée avec quatre fois son poids de carbonate de sodium anhydre; on introduit ce mélange dans un creuset brasqué avec du charbon de cornue et de l'amidon; on chauffe au blanc, pendant une heure, le creuset couvert. Après refroidissement, on casse le creuset, on pulvérise le contenu et on le traite par l'eau: le silicate de sodium entre en solution et il se précipite un dépôt blanc de zirconate de sodium impur. On le lave à l'eau bouillante, on le dissout dans l'acide sulfurique étendu et bouillant; on précipite la liqueur par l'ammoniaque; on redissout l'hydrate ainsi obtenu dans l'acide chlorhydrique: la solution doit être limpide. On ajoute de l'hyposulfite de sodium et on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'anhydride sulfureux: le fer reste en solution ⁽¹⁰³⁾. On lave le précipité, on le redissout dans un acide, puis on en précipite la zircone par l'ammoniaque.

5° *Procédé Marignac* ⁽⁸⁵⁾. — On épuise le zircon pulvérisé par l'acide chlorhydrique; on le désagrège par 4 fois son poids de fluorhydrate de fluorure de potassium, dans un creuset de platine; après purification, par cristallisation, du fluozirconate de potassium obtenu, on l'attaque par l'acide sulfurique et l'on décompose le sulfate de zirconium par calcination.

6° *Procédé Troost* ⁽¹⁰⁵⁾. — On fait un mélange intime de zircon pulvérisé et de charbon finement tamisé; on comprime le mélange en petits cylindres; on place ces cylindres sur une coupelle en charbon et on les soumet à l'action de l'arc électrique, avec un courant de 50 ampères sous 120 volts, dans un appareil traversé par un courant lent d'anhydride carbonique: des filaments de silice se forment rapidement et se séparent d'avec la zircone. Il reste un produit ne contenant que de 1 à 1,5 pour 100 de silice.

7° *Procédé Moissan et Lengfeld* ⁽⁹⁷⁾. — Le zircon trié est réduit en poudre, mélangé de charbon de sucre et chauffé au four électrique, dans un creuset de charbon, avec un courant de 1000 ampères et 40 volts, pendant 10 minutes. Le silicium se volatilise tout d'abord et il reste une masse métallique bien fondue, formée surtout de carbure de zirconium ne renfermant plus qu'une petite quantité de silicium. Ce carbure impur

675-1896. — ⁽¹⁰⁵⁾ TROOST. C. R. 116-1428-1893. — ⁽¹⁰³⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. 97-352-350-357-1866. — ⁽¹⁰⁵⁾ B. FRANZ. Ber. Chem. Gesell. 3-58-1870. — ⁽¹⁰⁶⁾ ROSE. An. Ch. Ph.

est attaqué, au rouge sombre, par un courant de chlore. Il se forme un mélange de chlorure de zirconium, de fer et de silicium. On les reprend par l'acide chlorhydrique concentré bouillant, le chlorure de zirconium se sépare à peu près pur. On le recueille, puis on le lave à l'acide chlorhydrique concentré. Il est mis ensuite en solution dans l'eau, traité par l'acide chlorhydrique, puis évaporé à siccité. Le résidu est repris par l'eau, et enfin, après filtration, précipité par l'ammoniaque. L'hydrate obtenu est tout à fait blanc, exempt de fer et de silicium; on le calcine au four Perrot. Ce procédé permet de traiter une masse importante de zircon.

La difficulté, dans toutes ces préparations, consiste à obtenir de la zircone exempte de fer; les différents procédés indiqués ci-dessus ne diffèrent guère que par le moyen employé pour éliminer ce métal ⁽¹¹⁰⁾. On a mis encore en œuvre l'une quelconque des méthodes suivantes :

- 1° Faire bouillir la poudre de zircone impure avec de l'acide oxalique ⁽¹¹¹⁾;
- 2° Laver, à l'acide chlorhydrique, le mélange de chlorure de zirconium et de chlorure de fer ⁽⁸³⁾, ou bien utiliser leur différence de solubilité dans l'éther ⁽¹¹⁰⁾;
- 3° Dissoudre la zircone ferrugineuse dans l'acide tartrique; précipiter ensuite le fer par le sulfure d'ammonium en présence de l'ammoniaque ⁽⁷³⁾;
- 4° Traiter la solution du sel impur par l'hydrogène sulfuré, filtrer; ajouter de l'ammoniaque à la liqueur, puis remplacer le liquide surnageant le précipité de sulfure de fer et d'hydrate de zirconium, par une solution d'acide sulfureux qui dissout le sulfure de fer ⁽¹⁰⁸⁾;
- 5° Fondre la zircone impure avec du carbonate de sodium; laver le zirconate alcalin, par décantation, de façon à entraîner l'oxyde de fer ⁽¹¹¹⁾; traiter le zirconate de sodium par l'acide chlorhydrique ⁽¹¹²⁾;
- 6° Précipiter le sel impur de zirconium par le sulfate de potassium ou l'hyposulfite de sodium ⁽¹⁰⁹⁾;
- 7° Traiter la zircone par l'eau oxygénée ou par le bioxyde de sodium; dissoudre dans un sel alcalin le peroxyde de zirconium formé; ajouter un alcali. Le zirconium reste en solution et le fer est entièrement précipité après une demi-heure ⁽¹¹³⁾.

II. Zircone cristallisée. — 1° On obtient de la zircone cristallisée au moyen de la zircone amorphe que l'on fond avec du borax au four à porcelaine. Par lévigation, on sépare des prismes quadratiques de zircone ⁽¹¹⁷⁾.

2° On fait agir le fluorure de zirconium sur l'acide borique (Deville et Caron) ⁽¹¹⁵⁾. On place, au fond d'un creuset de charbon, du fluorure de zirconium et, à son intérieur, un support cylindrique et une capsule, tous les deux en charbon ⁽¹¹⁶⁾. On met de l'acide borique dans la cap-

(3)-60-260-1860. — ⁽¹⁰⁷⁾ ПОТКА. Jahresb. 667-1859. — ⁽¹⁰⁸⁾ BERTHER. An. Ch. Ph. (2)-50-362-1832. — ⁽¹⁰⁹⁾ STROMAYER. Lieb. An. 113-127-1860. — ⁽¹¹⁰⁾ MERRISS MATTHEWS. J. Am. Ch. Soc. 20-846-1898. — ⁽¹¹¹⁾ SCHEERER. An. Min. (4)-8-156-1845. — ⁽¹¹²⁾ BERLIN. J. prakt. Chem. 58-145-1853. — ⁽¹¹³⁾ BAILEY. Chem. N. 60-17 et 52-1889. — ⁽¹¹⁴⁾ DUPUIS et SILVERA. An. Ch. Ph. (2)-14-111-1820. — ⁽¹¹⁵⁾ DEVILLE et CARON. An. Ch. Ph. (4)-5-104-1865. — ⁽¹¹⁶⁾ DEVILLE et

sule et l'on chauffe : l'acide borique cède de l'oxygène au zirconium, le bore se combine au fluor. La zircone cristallisée, formée, ne contient ni fluor ni acide borique.

3° La zircone cristallise par refroidissement dans les perles aux sels de phosphore ou de borax (Knop) ⁽¹²¹⁻¹²⁴⁾.

4° Attaquer la zircone amorphe à haute température, par le carbonate de sodium (Michel Lévy et Bourgeois) ⁽⁸⁰⁾ ou le carbonate de potassium (Ouvrard) ⁽¹¹⁸⁾; laver la masse obtenue.

5° Chauffer longtemps, à une température élevée, le phosphate double de zirconium et de potassium, de façon à volatiliser l'acide phosphorique et la potasse. On obtient des cristaux quadratiques avec pointements octaédriques (Troost et Ouvrard) ⁽¹²⁰⁾.

6° Faire passer sur de la zircone amorphe, portée au rouge naissant, un courant de gaz chlorhydrique sous la pression de trois atmosphères ⁽¹¹⁹⁾.

7° Volatiliser de la zircone pure au four électrique Moissan ⁽⁶⁸⁾. Avec un courant de 360 ampères et 70 volts, la zircone est en pleine ébullition après dix minutes; elle dégage alors d'abondantes fumées blanches que l'on condense sur un corps froid. On lave la poudre blanche condensée, avec de l'acide chlorhydrique étendu pour enlever la chaux. Elle se présente, au microscope, sous forme de masses blanches, opaques, arrondies. Dans le creuset, on trouve, après refroidissement, de la zircone à texture cristalline. Il n'est pas rare de rencontrer dans les parties les moins chaudes du four des cristaux de zircone sous forme de dendrites transparentes (Moissan).

Propriétés physiques. — 1° **Zircone amorphe.** — C'est une poudre blanche, insipide, très dure, $D = 4,50$ (Berzélius), $D = 4,90$ (Berlin), $D = 5,50$ (Sjögren). D'après Hermann, une densité inférieure à 5,45 indique des impuretés (Hermann) ⁽¹⁰⁴⁾. Le nombre 5,850 a été obtenu par Nilson et Pettersson ⁽¹²²⁻¹²³⁾ au moyen d'une méthode permettant d'éviter les erreurs provenant de l'adhérence de l'air aux substances pulvérulentes. La chaleur spécifique est : 0,1076 ⁽¹²³⁾. Elle fond, entre en ébullition et se volatilise au four électrique (Moissan). Le spectre obtenu par la zircone à la flamme oxyhydrique a été étudié par Linnemann ⁽¹²⁴⁾. La zircone est diamagnétique (Angström) ⁽¹²⁵⁾.

2° **Zircone cristallisée.** — La variété artificielle est dimorphe; de plus, elle ne cristallise pas dans le même système qu'à l'état naturel ⁽⁸⁰⁾. Ce sont des cristaux très durs, rayant facilement le verre; leur densité varie avec le mode de préparation : $D = 5,742$ à 15° (Nordenskjöld), $D = 5,726$ à 17° (Troost et Ouvrard), $D = 5,42$ (Knop), $D = 4,9$ en lamelles hexagonales (Lévy et Bourgeois).

CARON. An. Ch. Ph. (5) 46-182-1856. — ⁽¹¹⁷⁾ NORDENSKJÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. 114-612-1861. — ⁽¹¹⁸⁾ OUVRARD. C. R. 112-1444-1891. — ⁽¹¹⁹⁾ HAUTEFEUILLE et PERREY. C. R. 110-1038-1890. — ⁽¹²⁰⁾ TROOST et OUVRARD. C. R. 102-1422-1886. — ⁽¹²¹⁾ WUNDER. Jahresb. 350-1870. — ⁽¹²²⁾ PETERSSON. Nov. act. Soc. Sc. Ups. 5-1878. — ⁽¹²³⁾ NILSON et PETERSSON. C. R. 91-252-1880. — ⁽¹²⁴⁾ LINNEMANN. Jahresb. 2-2167-1885. — ⁽¹²⁵⁾ ANGSTRÖM. Jahresb. 538-1880. —

Propriétés chimiques. — 1° **Zircone amorphe.** — Ces propriétés dépendent du degré de calcination. La zircone est soluble dans les acides et facilement attaquée par fusion avec les alcalis, lorsque l'on a évité, pendant sa préparation, toute élévation de température. Calcinée, elle perd en partie ces propriétés, cependant l'attaque par l'acide sulfurique concentré est encore possible.

2° **Zircone cristallisée.** — La zircone cristallisée et la zircone amorphe très fortement calcinée ont les mêmes propriétés. Le bisulfate de potassium fondu les attaque facilement. Avec le carbonate de sodium, l'action est très faible; elle ne se produit pas avec la potasse. La zircone est difficilement attaquable par l'acide fluorhydrique; les autres acides sont sans action, même concentrés et bouillants.

Applications. — La zircone chauffée émet une lumière extrêmement brillante; Berzélius avait déjà signalé ce fait en 1825. En 1862, Newton⁽¹²⁶⁾ voulut utiliser cette propriété, il fit breveter un brûleur destiné à maintenir la zircone incandescente. En 1868, on chercha à remplacer les crayons de magnésie servant à l'éclairage oxyhydrique, soit par des crayons faits avec des mélanges de zircone, chaux, magnésie⁽¹²⁷⁾, soit par des cônes en zircone pure ou des cônes en magnésie, recouverts de zircone⁽¹²⁸⁾. Une corbeille en fil de platine, plongée dans un sel de zirconium (azotate, oxalate, acétate), se recouvre d'une couche d'oxyde solide et adhérente par la calcination; elle devient incandescente dans la flamme d'un bec Bunsen à air chaud (Édison, 1878). Cette corbeille peut être construite avec un mélange de magnésie et de zircone (25 pour 100)⁽¹²⁹⁾. C'est par l'étude de l'incandescence de la zircone qu'Auer a commencé ses recherches. La zircone rentre dans beaucoup de formules proposées pour la fabrication des manchons⁽¹³⁰⁾; actuellement, elle est très peu employée. Le mélange d'oxyde de cérium et de zircone, qui ne brille pas dans la flamme du bec Bunsen, possède une forte puissance d'émission dans la flamme plus chaude du gaz à l'eau. Siemens et Halske⁽¹³¹⁾ ont indiqué un procédé pour déposer du zirconium sur les filaments de charbon destinés aux lampes électriques.

Oxydes de zirconium hydratés. — **PRÉPARATION.** — On précipite un sel de zirconium en solution par l'ammoniaque, les alcalis caustiques, le sulfure d'ammonium, le cyanure de potassium.

COMPOSITION. — L'hydrate de zirconium ne renferme pas une quantité définie d'eau⁽⁷⁵⁾; par des lavages avec de l'alcool, de l'éther, de l'essence de pétrole, on fait changer sa teneur en eau de 20 à 27 pour 100; la composition peut donc varier de $ZrO(OH)^2$ à $Zr(OH)^4$ ⁽¹³²⁾. Séché dans le vide, à 80°, il présente la formule $ZrO(OH)^2 + Zr(OH)^4$ et à 100° : $ZrO(OH)^2$ ⁽⁸¹⁻⁹⁸⁾.

⁽¹²⁶⁾ NEWTON. Brevet anglais, n° 2580, 1862. — ⁽¹²⁷⁾ TESSIÉ DU MOTAY. Brevet français, n° 80810, 1868. — ⁽¹²⁸⁾ CARON. C. R. 66-830 et 1040-1868. — ⁽¹²⁹⁾ CLAMOND. Brevet anglais, n° 2290 et 2110-1883. — ⁽¹³⁰⁾ BREVETS AUER VON VELSBACH. Patentamt de Berlin, n° 59, 462-1885;

PROPRIÉTÉS. — Obtenu à froid, ce corps est un précipité gélatineux volumineux; très peu soluble dans l'eau (dans 500 parties), il lui communique une réaction acide; soluble dans les acides même organiques, dans la solution saturée de carbonate d'ammonium (1 pour 100), ou de tartrate d'ammonium. Lavé à l'eau bouillante, il se contracte; on l'obtient à cet état en le précipitant de ses solutions bouillantes; il est alors beaucoup moins soluble dans les acides. La chaleur lui enlève son eau, au rouge, en donnant de la zircone amorphe. Il absorbe l'acide carbonique de l'air. Les alcalis le dissolvent à peine : un centimètre cube de solution de potasse à 50 pour 100 en dissout $0^{\text{gr}},00225$, la solution de soude à 55 pour 100 $0^{\text{gr}},00245$. Il fixe les matières organiques.

ZIRCONATES. — La zircone se combine aux bases des métaux alcalins et alcalino-terreux, en donnant les zirconates répondant soit à la formule $\text{Zr}(\text{OM})^4$, orthozirconates, soit à $\text{ZrO}(\text{OM}')^2$. On connaît aussi des zirconates acides.

On obtient ces zirconates : 1° en fondant la zircone avec l'oxyde, le carbonate, ou le chlorure métallique ⁽¹¹⁸⁻¹³⁶⁾ ;

2° En fondant la zircone avec l'oxyde métallique additionnée d'acide borique ⁽¹³⁷⁾ ;

3° En versant un sel de zirconium dans un alcali concentré, puis neutralisant par un acide ⁽¹³⁷⁾.

Les zirconates se présentent généralement sous forme de cristaux ou de poudres blanches cristallines, insolubles, qui s'obtiennent difficilement, en raison de la faible acidité de la zircone. Les zirconates doubles se forment en chauffant la zircone avec le mélange des oxydes.

PEROXYDE DE ZIRCONIUM ZrO^5

PRÉPARATION. — 1° On traite un mélange de sulfate de zirconium et d'eau oxygénée par l'ammoniaque. On obtient un précipité d'hydrate qui, après dessiccation, contient des quantités notables d'acide azotique. Clève ⁽¹³³⁾ considère ce produit comme un peroxyde ZrO^5 hydraté, mais il fait remarquer que l'on a peut-être un hydrate renfermant du peroxyde d'hydrogène au lieu d'eau.

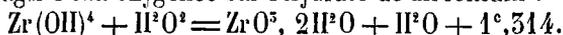
2° On précipite une solution étendue de sulfate ou d'acétate de zirconium par l'eau oxygénée; on obtient Zr^2O^5 , $4\text{H}^2\text{O}$ (Bailey) ⁽¹³⁴⁾. L'hydrate, formé après dessiccation sur l'anhydride phosphorique, a pour formule $\text{ZrO}^5 + 5\text{H}^2\text{O}$.

3° On chauffe le fluozirconate de potassium avec de l'acide sulfurique; on étend la liqueur et l'on ajoute de l'eau oxygénée, avant tout dépôt de sulfate basique double. On obtient un précipité de formule ZrO^5 , $5\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹³⁸⁾.

n° 41945, 1886; n° 44016, 1888; n° 74745, 1891. — ⁽¹³¹⁾ SIEMENS et HALSKE. Aktien. Gesellschaft. Brevets d'invention, n° 311325 et 311326, 1901. — ⁽¹³²⁾ VENABLE et BELDEN. J. Am. Chem. Soc. 20-273-1898. — ⁽¹³³⁾ CLÈVE. B. Soc. Ch. 2-45-55-1885. — ⁽¹³⁴⁾ BAILEY. J. Chem. Soc. 49-140-481-1886; Proc. Chem. Soc. 46-74-1889. — ⁽¹³⁵⁾ PISSARJEWSKY. J.

4° On mélange une solution à 50 pour 100 d'eau oxygénée et une solution concentrée d'azotate de zirconium et l'on obtient $ZrO^5, 2H^2O$.

5° Faire agir l'eau oxygénée sur l'hydrate de zirconium :



6° Attaquer l'hydrate de zirconium par l'hypochlorite de sodium : $Zr(OH)^4 + NaOCl = ZrO^5, 2H^2O + NaCl$ ⁽¹³⁵⁾.

7° On peut aussi mettre de l'hydrate de zirconium dans une solution alcaline de chlorure de sodium ; agiter, pour maintenir l'hydrate en suspension, et faire passer un courant électrique ⁽¹³⁶⁾.

PROPRIÉTÉS. — Ce peroxyde abandonne facilement de l'oxygène ; la décomposition commence lorsqu'on l'expose à l'air, à la température ordinaire ; elle est complète vers 75°. Il est insoluble à froid dans les acides sulfurique et acétique, à 1 pour 100 ; ce qui le distingue de la zircone. Pissarjewski ^(139a) a décrit des perzirconates alcalins obtenus par l'action de l'eau oxygénée sur le peroxyde en présence de potasse ou de soude.

Oxychlorures de zirconium. — PRÉPARATION. — 1° On l'obtient hydraté, en dissolvant le chlorure de zirconium dans l'eau ou l'hydrate dans l'acide chlorhydrique ; on fait cristalliser soit par évaporation, en évitant l'ébullition ⁽¹³⁸⁾, soit sur l'acide sulfurique. On obtient ainsi un oxychlorure de formule $ZrOCl^2, nH^2O$.

2° Pour le préparer anhydre, il faut chauffer le chlorure de zirconium anhydre dans un courant d'oxygène ; l'opération se fait dans un tube de verre sur la grille à gaz. Le produit volatil, ainsi formé, a pour formule $5ZrCl^4, ZrO^2$ ⁽¹³⁹⁾.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — L'oxychlorure hydraté est en aiguilles soyeuses ou en petits cristaux appartenant au système quadratique ⁽¹⁰⁴⁾, incolores, à saveur astringente ; solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré ^(141 et 142). Les cristaux contiennent des quantités variables d'eau de cristallisation, suivant les conditions de leur formation. Melliss ⁽¹⁰¹⁾ leur donne la formule $ZrOCl^2 + 4\frac{1}{2}H^2O$, Hermann, $ZrOCl^2 + 9H^2O$ et Pajkull $ZrOCl^2 + 8H^2O$ ⁽¹⁴²⁾. En additionnant la solution d'hydrate de zirconium dans l'acide chlorhydrique, d'un excès de cet acide, on obtient un précipité : $ZrOCl^2 + 6H^2O$ ⁽¹⁴³⁾ ou $ZrOCl^2 + 6\frac{1}{2}H^2O$ ⁽¹⁴²⁾. Par cristallisation dans l'acide chlorhydrique concentré on forme : $ZrOCl^2 + 5H^2O$. Cette dernière formule convient à tous les oxychlorures après leur dessiccation, à 100°, dans un courant d'acide chlorhydrique ⁽¹⁴³⁾.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — A l'ébullition, la solution d'oxychlorure laisse déposer de la zircone et l'eau se charge d'acide chlorhydrique. Les cristaux d'oxychlorure, chauffés ou traités par les alcalis, deviennent opaques, perdent leur eau et donnent $ZrCl^4, 2ZrO^2$. Par l'addition d'éther à la solu-

Soc. Russe 5 fasc. 34-483-1902. — ⁽¹³⁶⁾ HIORTDAHL. C. R. 64-175 et 213-1865 ; OUYRARD. C. R. 113-80-1891. — ⁽¹³⁷⁾ VENABLE et CLARKE. J. Am. Chem. Soc. 18-454-1896. — ⁽¹³⁸⁾ HERMANN. Jahrsb. 189 et 191-1866. — ⁽¹³⁹⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE. C. R. 73-563-1874. — ^(139a) PISSARJEWSKY. Z. anorg. Chem. 25-378. — ⁽¹⁴⁰⁾ WEIBULL. Ber. Chem. Gesell. 20-1594-1887. — ⁽¹⁴¹⁾ BERZÉLIUS. An. ph. Chem. Pogg. 4-117-1825. — ⁽¹⁴²⁾ PAJKULL. Jahrsb. 265-1873 et 241-

tion alcoolique d'oxychlorure, on forme un précipité qui, lavé à l'éther, répond à la formule $ZrCl^4, 5ZrO^2$: ce composé est soluble dans l'eau et dans l'alcool (Endemann) ⁽¹⁴⁴⁾.

Chlorate de zirconyle $(ClO^3)^2ZrO + 6H^2O$. — En mélangeant des solutions de sulfate de zirconium et de chlorate de baryum, puis en évaporant dans le vide sur de la potasse jusqu'à cristallisation, on obtient des aiguilles minces, solubles, de chlorate de zirconyle (Weibull) ⁽⁸⁴⁾.

Oxybromures de zirconium. — On l'obtient en dissolvant le bromure de zirconium dans l'eau, ou bien l'hydrate soit dans l'acide bromhydrique, soit dans l'eau de brome, puis faisant cristalliser par évaporation (Melliss) ⁽¹⁰¹⁾.

Il forme des aiguilles transparentes, contenant des quantités variables d'eau de cristallisation, suivant les conditions d'évaporation de la solution de bromure de zirconium. Cette solution donne par évaporation : 1° sur l'acide sulfurique, $ZrOBr^2, 8H^2O$, en petites aiguilles ⁽¹⁴⁵⁾; 2° à chaud, une masse gommeuse $ZrO, BrOH + 4H^2O$ ⁽¹⁵⁴⁾; 3° à l'ébullition $ZrBr(OH)^5 + 2H^2O$ et $ZrBr(OH)^5 + H^2O$; si elle est étendue, un précipité d'hydrate pur; 4° le composé $ZrOBr^2 + 15H^2O$ qui devient à l'humidité $ZrOBr^2, 14H^2O$ (Pajkull) ⁽¹⁴²⁾.

En desséchant l'oxybromure à 100°-120°, dans un courant d'acide bromhydrique, on obtient : $ZrOBr^2 + 4H^2O$.

Oxyiodures de zirconium. — PRÉPARATION. — 1° On fait dissoudre de l'hydrate de zirconium dans de l'acide iodhydrique étendu; la solution, préparée à froid, laisse déposer des cristaux. Si l'acide est concentré, on n'obtient pas l'oxyiodure, même par évaporation, à basse température (Melliss) ⁽¹⁰¹⁾.

2° Faire agir l'iodure de baryum (BaI^2) sur une solution diluée de sulfate de zirconium; filtrer pour enlever le sulfate de baryum; évaporer dans le vide; laver la masse obtenue, par le sulfure de carbone, pour enlever l'iode non combiné (Hinzberg) ⁽¹⁴⁶⁾.

PROPRIÉTÉS. — L'oxyiodure s'altère au contact de l'air, se décompose par la chaleur, donne la zircone lorsqu'on le chauffe avec de l'eau. La première préparation fournit des aiguilles fumantes de formule $ZrOI^2, 8H^2O$ (Venable et Baskerville) ⁽¹⁴³⁾. Avec la seconde, on obtient une poudre amorphe incolore $ZrI(OH)^3, 3H^2O$.

Combinaisons de zirconium et de soufre. — Aucun composé de zirconium et de soufre n'a été isolé à l'état pur. Berzélius ⁽⁷⁵⁾ a décrit un sulfure amorphe; Fremy ⁽¹⁴⁷⁾ un sulfure cristallin qui est peut-être un oxy-sulfure; Pajkull ⁽⁸⁸⁾ a obtenu un sulfure sous forme de poudre brune, non exempte d'oxygène.

1879. — ⁽¹⁴³⁾ VENABLE et BASKERVILLE. J. Am. Chem. Soc. 19-12-1897 et 20-321-1898. — ⁽¹⁴⁴⁾ ENDEMANN. J. prakt. Chem. 2-11-219-1875. — ⁽¹⁴⁵⁾ WEIBULL. Jahresb. 2-553-1887. —

Sulfure de zirconium. — PRÉPARATION. — 1° On chauffe, dans le vide ou dans un courant d'hydrogène, un mélange de zirconium amorphe et de soufre⁽⁷⁵⁾; 2° Faire passer des vapeurs de sulfure de carbone sur de la zircone au rouge⁽¹⁴⁷⁾; 3° Sublimier le chlorure de zirconium dans un courant d'hydrogène sulfuré sec⁽⁹⁸⁾.

PROPRIÉTÉS. — Avec la première préparation, on obtient une poudre brune amorphe qui, par fusion avec la potasse ou la soude, donne de la zircone et un sulfure; au contact de l'acide fluorhydrique, elle dégage de l'hydrogène sulfuré; elle est légèrement attaquée par l'eau régale; elle n'est détruite, ni par les solutions alcalines, ni par les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique.

La seconde préparation fournit de belles paillettes d'un gris d'acier, ne contenant pas la quantité de soufre correspondant à une formule simple. Ce sulfure cristallisé, chauffé à l'air, brûle en donnant de la zircone et un dégagement d'anhydride sulfureux. Il n'est pas décomposé par l'eau et est attaqué par l'acide azotique avec dépôt de soufre.

La troisième préparation donne une poudre brune, présentant les mêmes propriétés que le sulfure cristallisé.

Sulfate neutre de zirconium $(\text{SO}_4)_2\text{Zr}$. — PRÉPARATION. — *Amorphe.* — Attaquer la zircone pulvérisée par l'acide sulfurique concentré; ou bien dissoudre l'hydrate de zirconium dans cet acide. Évaporer à sec la solution obtenue.

Cristallisé. — Ajouter de l'acide sulfurique à la solution précédente; concentrer par évaporation. On obtient des croûtes cristallines et des cristaux isolés (Berzélius)⁽⁷⁵⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le sulfate amorphe est une masse blanche, soluble dans l'eau. Les cristaux contiennent $4\text{H}_2\text{O}$; ce sont de fines lamelles hexagonales appartenant au système rhombique (Weibull)⁽¹⁴⁰⁾. Ces cristaux, solubles dans l'eau, le sont beaucoup moins dans l'acide sulfurique. On utilise cette propriété pour les obtenir. Ils fondent dans leur eau de cristallisation, puis se boursoufflent comme l'alun. A 100° ils perdent $3\text{H}_2\text{O}$; à 250° , leur dernière molécule d'eau de cristallisation⁽¹⁴²⁻¹⁴⁸⁾. Au rouge, l'acide sulfurique se dégage; au-dessus du rouge on obtient de la zircone. Le sulfate se décompose en acide et sels basiques en présence de l'eau, du sulfate de potassium, de l'alcool. La solution de sulfate de zirconium, précipitée par l'ammoniaque, donne l'hydrate exempt de sels basiques.

Sulfate basique de zirconium $(\text{SO}_4)_2\text{Zr} \cdot \text{ZrO}_2 = 2\text{SO}_4\text{ZrO}$ (*sulfate de zirconyle*). — On l'obtient en ajoutant de l'hydrate de zirconium à une solution concentrée de sulfate neutre et l'on évapore.

Il constitue une masse gommeuse qui, par calcination, devient blanche et perd de l'eau. La préparation précédente a fourni à Paijkull le sel $2[(\text{SO}_4)_2\text{Zr}], \text{ZrO}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$, en agrégats mamelonnés cristallins; il a formé avec l'eau mère de ce composé le sel $7(\text{SO}_4)_2\text{Zr}, 5\text{ZrO}_2 + 38\text{H}_2\text{O}$.

⁽¹⁴⁶⁾ HINZBERG. Jahresh. 1-553-1887. — ⁽¹⁴⁷⁾ FRÉMY. C. R. 36-178-1855. — ⁽¹⁴⁸⁾ ROSE. Jahresh^h

Enfin l'eau mère de ce dernier sel, additionnée d'eau en grande quantité, produit le sulfate tribasique avec $12H^2O$.

Sulfate tribasique de zirconium $(SO^4)^2Zr, 2ZrO^2$. — PRÉPARATION. — 1° Précipiter le sulfate neutre par l'alcool, laver le précipité à l'alcool, puis à l'eau; 2° Porter à l'ébullition la solution d'oxychlorure additionnée d'acide sulfurique.

PROPRIÉTÉS. — On obtient ainsi des flocons blancs. Le sulfate tribasique est soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'eau. La première préparation donne d'abord le sulfate $3(SO^4)^2Zr, 4ZrO^2$, puis ce dernier cède à l'eau certains sulfates et il se forme $SO^3 2ZrO^2$ ⁽⁸⁴⁻¹⁴⁴⁾. Ce sel peut s'obtenir par l'action de l'eau sur le sel basique que donne le sulfate neutre additionné de sulfate de potassium (Warren)⁽¹⁴⁹⁾. D'après Weibull, avec la seconde préparation, on obtient : $(SO^4)^2Zr, 2ZrO^2 + 4H^2O$.

Sulfate hexabasique de zirconium $(SO^4)^2Zr, 5ZrO^2$. — Ce sel se forme en mélangeant deux solutions concentrées et bouillantes de sulfate de potassium ou d'ammonium et d'un sel de zirconium, et en laissant refroidir.

C'est un précipité blanc, floconneux; peu soluble dans l'eau, insoluble en présence des sulfates de potassium et d'ammonium; très soluble dans les acides. Il est beaucoup moins soluble si on l'a fait bouillir avec de l'eau (Hermann)⁽¹⁵⁰⁾.

Sulfite de zirconium. — PRÉPARATION. — 1° Précipiter un sel de zirconium par le sulfite de potassium ou de sodium. (Le sulfite d'ammonium précipite également les sels de zirconium; toutefois, le précipité est soluble dans un excès de réactif et la solution obtenue ne précipite plus par les alcalis caustiques, mais elle donne un précipité par la chaleur); 2° Traiter une solution neutre de chlorure de zirconium par l'anhydride sulfureux, porter à l'ébullition; dans ce cas on a un sulfate basique; 3° Maintenir de l'hydrate de zirconium en suspension dans une solution d'anhydride sulfureux (Berthier)⁽¹⁰⁸⁾ jusqu'à dissolution, ce qui est difficile à réaliser, puis évaporer sur de l'acide sulfurique, on a $(SO^3)^2Zr. 7H^2O$ (Venable et Baskerville)⁽¹⁵¹⁾.

PROPRIÉTÉS. — La première préparation donne un précipité gélatineux, de composition variable, soluble dans les acides forts. Récemment précipité, il est soluble dans l'anhydride sulfureux; sa solution se décompose à l'ébullition. Il devient blanc opaque, par dessiccation, et répond alors à la formule $(ZrO. OII)^2SO^3 + nH^2O$.

Hyposulfite de zirconium. — Lorsque l'on ajoute des cristaux d'hyposulfite de sodium à une solution froide et neutre de chlorure de zirconium, on obtient un précipité blanc d'hyposulfite de zirconium $(ZrOOII)^2S^2O^5 + nH^2O$ mélangé de soufre. En portant à l'ébullition la solution d'un sel de zirconium, additionné de cristaux d'hyposulfite de

503-1851; WEIBULL. Jahresh. (1)^o 553-1887. — ⁽¹⁴⁹⁾ WARREN. Pogg. An. 102-449-1857. —

sodium, on produit un dépôt de sulfite basique de zirconium mélangé de soufre et un dégagement d'anhydride sulfureux (Weibull)⁽⁸⁴⁾.

Séléniate de zirconium $(\text{SeO}^4)^2\text{Zr} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux en tables hexagonales, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, perdant $5\text{H}^2\text{O}$ à 100° et se déshydratant complètement à 120° .

On obtient des séléniates basiques de zirconium par l'ébullition de la solution très diluée de séléniate neutre⁽⁸⁴⁾.

Sélénites de zirconium. — I. **Sélénite neutre.** — PRÉPARATION. — On précipite la solution de chlorure de zirconium par le sélénite de sodium et l'on chauffe la poudre amorphe obtenue (sélénite basique) à 60° , avec un grand excès d'acide sélénieux. On forme ainsi généralement des cristaux microscopiques, solubles dans l'acide chlorhydrique, insolubles dans l'eau, de formule $(\text{SeO}^3)^2\text{Zr} + \text{H}^2\text{O}$; quelquefois ces cristaux sont bruns foncés, on obtient alors le sélénite anhydre $(\text{SeO}^3)^2\text{Zr}$.

II. **Sélénites basiques.** — On connaît : a) $\text{SeO}^3\text{ZrO} + 2\text{H}^2\text{O}$, qu'on prépare en traitant les sels de zirconium par l'acide sélénieux; c'est un précipité blanc, amorphe.

b) $3\text{SeO}^3(\text{ZrO} \cdot \text{OH})^2(\text{ZrO})^2 + 17\text{H}^2\text{O}$ (Nilson)⁽¹⁵²⁾, poudre blanche, amorphe, obtenue dans la préparation du sélénite neutre.

Azotures de zirconium. — On connaît deux azotures Zr^2Az^3 et Zr^3Az^8 .

PRÉPARATION. — 1° Chauffer du zirconium à la température de fusion du platine dans un courant d'azote (Mallet)⁽¹⁵³⁾;

2° Faire passer du gaz ammoniac sur du zirconium amorphe ou sur du chlorure de zirconium anhydre, à la température du rouge (Mallet)^(153 et 99);

3° Diriger un courant de cyanogène sur du zirconium au rouge (Mallet)⁽¹⁵³⁾;

4° Soumettre le composé $\text{ZrCl}^4, 8\text{AzH}^3$ à un courant d'azote (Wöhler)⁽⁹⁹⁾.

PROPRIÉTÉS. — L'azoture Zr^2Az^3 est une substance brillante, jaune, formée de petits cristaux microscopiques cubiques (première préparation) ou une poudre grise, amorphe. Elle s'attaque par fusion avec la potasse, en formant un abondant dégagement d'ammoniac. Elle est à peu près inattaquable par les acides, l'eau régale, les solutions alcalines. La seconde préparation, effectuée avec le chlorure, donne Zr^2Az^3 , mélangé d'un peu de Zr^3Az^8 (Knop)⁽¹⁵⁴⁾. La quatrième fournit le composé Zr^3Az^8 , poudre amorphe, soluble dans l'acide fluorhydrique.

Azotates de zirconium. — I. **Azotate neutre** $(\text{AzO}^3)^4\text{Zr} + 5\text{H}^2\text{O}$. — L'azotate neutre se prépare en dissolvant l'hydrate de zirconium dans l'acide azotique, et évaporant la solution dans le vide sur de la potasse caustique.

(150) HERMANN, J. prakt. Chem. 31-75-1844. — (151) VENABLE et BASKERVILLE, J. Am. Chem. Soc. 17-448-1895. — (152) NILSON, Transactions de la Société royale d'Upsal 2-119-1875. —

On obtient des cristaux incolores, en feuillets irréguliers, fumant à l'air, très solubles dans l'eau.

II. Azotates basiques. — La solution précédente, évaporée à 75° , laisse déposer $(\text{AzO}^3)^2\text{ZrO} + 2\text{H}^2\text{O}$, poudre blanche, soluble dans l'eau et l'alcool. Évaporée à plusieurs reprises, cette même solution donne finalement une masse vitreuse $\text{AzO}^3\text{ZrO OII}$, soluble dans l'eau, si on ne la dessèche pas au-dessus de 100° .

Chlorure de zirconium et de phosphore $2\text{ZrCl}^4, \text{PCl}^3$. — On l'obtient en chauffant le chlorure de zirconium anhydre avec le perchlorure de phosphore, ou bien en faisant agir le perchlorure de phosphore sur la zircone.

C'est une masse cristalline, argentée, fusible à 240° , distillant à 525° , décomposable par l'eau (Paijkull) ⁽¹⁴²⁾.

Orthophosphate de zirconium. — En ajoutant de l'acide phosphorique ou un phosphate alcalin à un sel de zirconium, on obtient un précipité gélatineux de phosphate, dont la composition varie avec les conditions expérimentales. Après dessiccation, ces phosphates se présentent sous forme de poudres blanches, amorphes.

— 1° $(\text{PO}^4)^2\text{ZrO} \cdot \text{II}^4$. — PRÉPARATION. — On précipite la solution chlorhydrique étendue de chlorure de zirconium par l'acide phosphorique ou l'orthophosphate disodique.

PROPRIÉTÉS. — On obtient une poudre blanche, soluble dans l'acide sulfurique, peu soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique (Weibull) ⁽⁸⁴⁾.

— 2° $(\text{PO}^4)^2(\text{ZrOII}^2)^2, 2\text{H}^2\text{O}$. — PRÉPARATION. — 1° Ajouter du phosphate de sodium à un excès de sulfate de zirconium; 2° Soumettre le phosphate précédent, obtenu au moyen de l'acide phosphorique libre, à des lavages prolongés. C'est une poudre amorphe blanche.

— 3° $(\text{PO}^4)^2(\text{ZrO})^2\text{H}^2, 5\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé se prépare par l'action de l'eau bouillante sur le phosphate n^o 1, formé au moyen de l'orthophosphate disodique. Poudre blanche, amorphe.

— 4° $(\text{PO}^4)^2\text{Zr}^2\text{H}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Obtenu par Paijkull ⁽¹⁴²⁾ en précipitant la solution de chlorure de zirconium par le phosphate de sodium. Poudre blanche, amorphe.

— 5° $\text{P}^2\text{O}^6, \text{ZrO}^2$ ou $(\text{PO}^4)^2\text{ZrH}^2$. — Précipiter un sel de zirconium par le phosphate ammonique (Knop) ⁽¹⁵⁴⁾.

Pyrophosphates de zirconium. — I. $\text{P}^2\text{O}^7\text{Zr}$. — PRÉPARATION. — 1° On obtient ce composé en fondant la zircone avec de l'acide métaphosphorique (Knop) ⁽¹⁵⁸⁾.

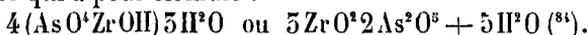
— 2° Maintenir l'acide orthophosphorique à une température inférieure à celle où il commence à se déshydrater et y faire dissoudre de la zircone (2 pour 100) (Hautefeuille et Margottet) ⁽¹⁵⁵⁾.

⁽¹⁵³⁾ MAILLET. Am. J. Sc. (2)-28-346-1859. — ⁽¹⁵⁴⁾ KNOP. Lieb. An. 159-36-52-1871. — ⁽¹⁵⁵⁾ HAU-

PROPRIÉTÉS. — Cristaux octaédriques réguliers très réfringents; ils donnent, par fusion avec les carbonates alcalins, un phosphate alcalin soluble et un zirconate alcalin insoluble; inattaquables par les acides concentrés et par le bisulfate de potassium.

— II. $P^2O^7Zr, 1\frac{1}{2}H^2O$. — Il s'obtient en ajoutant du sulfate de zirconium à une solution de pyrophosphate de sodium. Poudre blanche, amorphe.

Arséniates de zirconium. — En versant de l'arséniac de sodium dans une solution acidulée de chlorure de zirconium, on obtient un précipité qui a pour formule :



L'arséniac disodique produit, dans une solution de sulfate de zirconium, un précipité pulvérulent, blanc, insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique. On indique pour ce précipité les formules $(AsO^4)^4(ZrO)^5H^6 + 2H^2O$; $(AsO^4)^2ZrH^2ZrO^2 + 2H^2O$ et $AsO^4(ZrO)II + H^2O$. Séché à 100° , il répond à la formule $4(AsO^4ZrOII)5H^2O$ (88).

Pyrosulfoarséniac de zirconium As^2S^7Zr . — On l'obtient par double décomposition sous forme d'un précipité jaune citron, fonçant par la dessiccation, non attaqué par les acides (Berzélius) (157).

Pyrosulfoarsénite de zirconium As^2S^5Zr . — Précipité orangé un peu soluble qui brunit à la dessiccation (Berzélius) (157).

Hyposulfoarsénite de zirconium $(As^2S^3)^2Zr$. — C'est un précipité brun foncé translucide (Berzélius) (157).

Borure de zirconium Zr^3B^4 . — PRÉPARATION. — 1° On chauffe, au four électrique, un mélange de zirconium et de bore; on maintient pendant cinq minutes un courant de 200 ampères et 65 volts (Tucker et Moody) (158).

2° On chauffe, au four électrique, dans une nacelle en charbon, de la zircone et du bore (5 gr. de ZrO^2 pour 1 gr. de bore). Avec un courant de 800 ampères et 120 volts, le produit fond. Le borocarbure de zirconium ainsi obtenu est refondu, au four électrique, avec du cuivre en excès. La substance y cristallise et l'on sépare les cristaux (159).

PROPRIÉTÉS. — La première préparation donne le borure Zr^3B^4 , sous forme d'une masse noirâtre, à cassure couleur d'acier, se présentant au microscope en cristaux brillants, translucides, faiblement attaqués par les acides concentrés, l'eau régale et le brome; $D = 3,7$. La seconde donne des cristaux noirâtres; si, dans celle-ci, on s'écarte des proportions de zircone et de bore indiquées, on n'obtient que des produits scorifiés friables, sans formule définie (159).

Borate de zirconium. — On prépare ce sel en précipitant un sel de zirconium par le borax.

C'est un composé blanc, insoluble dans l'eau.

CARBURES DE ZIRCONIUM

1° La réduction du sel de zirconium par le potassium contenant du charbon donne un produit impur que Berzélius regardait comme du carbure de zirconium ⁽¹⁶⁰⁾.

2° La réduction de la zircone par le charbon, à haute température, fournit deux carbures définis :

— ZrC^2 (Troost) ⁽⁷⁰⁾. — PRÉPARATION. — La zircone est intimement mélangée avec une quantité de charbon de sucre, très finement tamisé, inférieure à celle qui est théoriquement nécessaire. Le mélange est ensuite comprimé sous forme de petits disques que l'on place sur une coupelle en charbon, à l'intérieur d'un appareil clos, traversé par un courant lent d'anhydride carbonique. L'arc électrique est produit par un courant de 50 ampères et 70 volts ; la réduction est immédiate et il se forme un carbure ZrC^2 .

PROPRIÉTÉS. — C'est un corps gris d'acier extrêmement dur, il raie le verre et n'est pas entamé par les limes les mieux trempées. Il est inaltérable à l'air, à la température ordinaire ; inattaquable par l'eau ; attaqué par l'acide fluorhydrique ; les autres acides sont sans action.

— ZrC (Moissan et Lengfeld) ⁽⁹⁷⁾. — PRÉPARATION. — On constitue un mélange de zircone pure anhydre et de charbon de sucre ; on agglomère la masse avec de l'huile et on la comprime sous forme de petits cylindres. Ces cylindres légèrement calcinés sont introduits dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités ; on les chauffe au *four électrique* en maintenant, pendant dix minutes, un courant de 1000 ampères et 50 volts. Au fond du tube, c'est-à-dire dans la partie la plus chauffée, on trouve soit un culot, soit des globules métalliques. Souvent le tube de charbon ne peut résister à cette température élevée, il se fend ; le carbure de zirconium contient alors du carbure de calcium provenant du four et il se délite à l'air. On obtient toujours le même carbure quelle que soit la quantité de charbon employée. Le carbure maintenu liquide, au four électrique, peut dissoudre du carbone, mais il l'abandonne, par refroidissement, sous forme de graphite.

PROPRIÉTÉS. — Ce carbure est d'une couleur grise, d'un aspect métallique ; il raie le quartz et il est sans action sur le rubis ; il ne se délite pas à l'air, même à 100°. Il est attaqué à froid par le fluor, à 250° par le chlore avec incandescence, à 500° par le brome, à 400° par l'iode. Il brûle avec éclat dans l'oxygène, au rouge sombre, et donne une petite quantité de sulfure quand on le chauffe, au rouge sombre, dans la vapeur de soufre. Il est attaqué par l'acide azotique, l'acide sulfurique, l'eau régale et les oxydants tels que l'azotate, le permanganate, le chlorate de potassium en fusion ; il se dissout facilement dans la potasse fondue.

44-1871. — ⁽¹⁸⁷⁾ BERZÉLIUS. *Traité de chimie minérale* III-487-1850. — ⁽¹⁸⁸⁾ TUCKER et MOODY. *J. Chem. Soc.* 81-14-1902. — ⁽¹⁸⁹⁾ WEDEKIND. *Bér. Chem. Gesell.* 35-3929-1902. — ⁽¹⁶⁰⁾ BER-

Ce carbure n'est pas altéré même au rouge, par l'eau, l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique à l'ébullition, le cyanure de potassium en fusion (Moissan et Lengfeld).

Carbonate de zirconium $\text{CO}_2, 3\text{ZrO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$. — PRÉPARATION. — 1) On précipite un sel de zirconium par un carbonate alcalin. On obtient : $3\text{ZrO}_2, \text{CO}_2, 14\text{H}_2\text{O}$ avec dégagement d'anhydride carbonique. Si l'on ajoute un excès de réactif, on forme, d'après Hermann, le composé $3\text{ZrO}_2, \text{CO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$.

2) On fait passer un courant d'anhydride carbonique dans de l'eau tenant de l'hydrate de zirconium en suspension (Berzélius) ⁽⁷⁵⁾. On obtient le précipité $3\text{ZrO}_2, \text{CO}_2, 8\text{H}_2\text{O}$.

PROPRIÉTÉS. — C'est un précipité blanc, soluble dans un excès de carbonate ou de bicarbonate de potassium ou de sodium. Si l'on verse, goutte à goutte, un sel de zirconium dans une solution de bicarbonate de potassium, le précipité d'abord formé se redissout ; la solution obtenue se trouble à l'ébullition, et laisse déposer l'hydrate de zirconium ; la précipitation est complète en présence du chlorure d'ammonium.

Sulfocyanate de zirconium $\text{Zr}(\text{CAzS})_2$. — Pour l'obtenir, on peut précipiter une solution de sulfocyanate de baryum par une quantité équivalente de sulfate de zirconium. On filtre pour isoler le sulfate de baryum. La liqueur filtrée se trouble ; évaporer lorsqu'elle ne précipite plus (Hornberger) ⁽¹⁰¹⁾.

La solution présente les réactions de l'acide sulfocyanique et du zirconium. Le produit de l'évaporation a pour composition $\text{Zr}(\text{CAzS})_2$, formule qui rend compte du départ du sulfocyanogène, l'orthosulfocyanate de zirconium étant $\text{Zr}(\text{CAzS})_4$.

Siliciure de zirconium. — Wedekind ⁽¹⁰⁰⁾ a indiqué sa formation en chauffant, au four électrique, de la zircone avec un excès de silicium. Il obtient un culot principalement formé de siliciure de zirconium qu'il débarrasse du silicium libre par la potasse.

SILICATE DE ZIRCONIUM $\text{SiO}_2\text{Zr} = 185,1$ (Si : 45,514 ; O : 54,953 ; Zr : 49,553)

Nous avons exposé, à propos de l'état naturel, les différentes propriétés de ce silicate ou zircon ; il ne nous reste plus qu'à étudier les divers moyens employés pour le produire cristallisé dans les laboratoires. Rose ⁽⁶⁴⁾ le considère comme une combinaison de deux substances isomorphes, ZrO_2 et SiO_2 , capables de cristalliser chacune séparément dans le système quadratique.

PRÉPARATION DU ZIRCON CRISTALLISÉ. — 1° On maintient un courant de gaz

ZÉLIUS. Traité de chimie minérale 2-1830. — ⁽¹⁰¹⁾ HORNBERGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 181-252-1876. — ⁽¹⁰⁰⁾ KROUTSCHOFF. Chem. Centr. Bl. 4-125-1893.

fluorure de silicium sur de la zirconite portée à une température très élevée (Deville et Caron) ⁽¹¹⁵⁾.

2° Faire passer du fluorure de silicium sur des couches successives de zirconite et de quartz placées dans un tube en porcelaine fortement chauffé. La masse entière se transforme en zircon (Deville et Caron) ⁽¹¹⁵⁾.

3° Traiter le quartz par des vapeurs de fluorure de zirconium (Bailey) ⁽¹¹⁵⁾.

4° Faire agir le bimolybdate de lithium (100 gr.) sur un mélange de zirconite (11^{gr},98) et de silice (5^{gr},84). Introduire les trois substances dans un creuset de platine et maintenir au moufle, pendant un mois, à une température qui n'a pas besoin d'être supérieure à 800° (Hautefeuille) ⁽⁷⁹⁾.

5° Chauffer pendant deux heures, jusqu'au rouge foncé, de la silice gélatineuse et de l'hydrate de zirconium. Le mélange est placé dans un creuset de platine couvert, et le tout est enfermé dans un bloc d'acier fondu, vissé de façon à ce qu'il n'y ait pas de perte d'eau (Chroustchhoff) ⁽¹⁶³⁾.

Avec la première et la troisième préparation, on a trouvé, au milieu d'un excès de quartz ou de zirconite, de petits cristaux octaédriques, réguliers, transparents et d'un éclat adamantin, ressemblant au zircon naturel du Vésuve (Deville et Caron) ⁽¹¹⁵⁾.

Dans la quatrième, on a obtenu des cristaux mesurables, doués d'un vif éclat, appartenant au système quadratique; mais les anomalies optiques, observées par Mallard sur les cristaux d'Expailly n'y font pas complètement défaut. Leur densité est de 4,6. La cinquième préparation donne de petits cristaux bien formés renfermant 67,17 ZrO³ et 52,84 SiO²:
D = 4,4555.

Fluosilicate de zirconium. — On le prépare en faisant dissoudre, dans l'acide fluosilicique, de l'hydrate de zirconium récemment précipité. On évapore ensuite dans le vide.

Ce composé est formé de petits cristaux minces et brillants. La solution d'hydrate de zirconium, dans l'acide fluosilicique, dégage des vapeurs acides, se trouble à l'ébullition, mais la majeure partie du sel reste en solution; elle abandonne après quelque temps, un dépôt de fluosilicate de zirconite amorphe de formule SiF⁴ZrOF³.

EM. VIGOUROUX.

Professeur à l'Université de Bordeaux.

GERMANIUM $G_c = 72,5$

État naturel. — Le germanium est un des éléments les plus rares, mais il semble cependant diffusé dans beaucoup de minéraux renfermant du niobium et du tantale. L'absence de réactions analytiques suffisamment sensibles est d'ailleurs une cause prédominante de l'insuccès des recherches de cet élément dans les minéraux qui pourraient en renfermer de petites quantités.

L'*argyrodite* ⁽¹⁾ de Freiberg (Saxe), la *canfieldite* ⁽²⁾ de La Paz (Bolivie) sont les deux seules espèces minéralisées véritablement par le germanium. L'*argyrodite*, sulfogermanate basique d'argent ($GeS^4Ag^4; 2Ag^2S$) n'a plus été observée en masses au lieu d'origine, elle forme encore des pellicules minces sur les minerais d'argent, les pyrites, les sidéroses de la mine de Freiberg où elle fut découverte. Winkler estime à 0,56 pour 100 la teneur en *argyrodite* de ces minerais. La *canfieldite* est un sulfostannate d'argent où le germanium remplace l'étain; elle ne renferme que 1,82 de germanium, tandis que la teneur de l'*argyrodite* cristallisée est de 8,25 pour 100. Un minerai bolivien, la *frankéite* ⁽³⁾ ($2SnS^3Pb; Sb^2S^6Pb^5$) peut contenir 0,1 pour 100 de cet élément rare. La présence du germanium, signalée dans l'*euxénite* ⁽⁴⁾ (0,1 pour 100), a été ensuite décelée dans la *samaraskite* (1,5 pour 100), la *niobite*, la *tantalite* (0,05 pour 100), la *gadolinite* (traces) ⁽⁵⁾. Krüss et Nilson ⁽⁶⁾ n'ont pu trouver de germanium dans la *fergusonite* d'Arendal. La quantité de germanium, extraite de la mine de Freiberg, est évaluée à une trentaine de kilogrammes provenant de 525 kg d'*argyrodite*.

Historique. — Dans le courant de l'été 1885, on rencontra à Freiberg (Saxe) un riche minerai d'argent, d'aspect particulier; dans la mine « Himmelsfürst Fundgrube ». Weisbach ⁽⁷⁾ le reconnut pour une espèce minérale nouvelle qu'il dénomma *argyrodite* ($D = 6,085$). Th. Richter ⁽⁸⁾ examina ce minéral par la voie sèche et le trouva formé en majeure partie d'argent et de soufre avec des traces de fer, d'arsenic et de mercure. Clemens Winkler entreprit alors l'analyse quantitative exacte de ce composé, mais il avait toujours une perte de 6 à 7 pour 100 sans pouvoir

⁽¹⁾ WEISBACH. Jahrb. für Min., II^e Mém. 67-71-1886. — ⁽²⁾ L. PENFIELD. Am. J. Sc. (5)-46-107-1895; (3)-47-451-1894. — ⁽³⁾ STELZNER. Jahrb. Min. 2-119-1893. — ⁽⁴⁾ KRÜSS. Ber. Chem.-Gesell. 21-151-1888. — ⁽⁵⁾ KROUTSCHOFF. J. Soc. Ch. Russc 150-1892; Vehr. Russ. Miner. Soc. 31-412-1894; Z. Kryst. 24-516-1895; 26-356-1896. — ⁽⁶⁾ KRÜSS et NILSON. Ber. Chem. Gesell. 20-1606-1887. — ⁽⁷⁾ WEISBACH. Jahrb. für. Berg. Hütt. in König. Sachsen 89-1886. — ⁽⁸⁾ RICHTER. J. prakt. Chem. (2)-34-187-1886. — ⁽⁹⁾ CLEMENS WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 49-

déterminer le corps manquant. Après des recherches laborieuses, cette étude analytique, habilement poursuivie, conduisit ce savant à la découverte d'un nouvel élément, comparable à l'arsenic et à l'antimoine⁽⁹⁾ et qu'il nomma germanium. Il lui assignait alors une place entre l'antimoine et le bismuth, mais V. Richter, puis Lothar Meyer⁽¹⁰⁾ montrèrent que les propriétés de ce nouveau corps simple répondaient à celles de l'ékasilicium prévu par Mendéléeff⁽¹¹⁾ entre le silicium et l'étain.

Préparation. — 1° L'oxyde de germanium GeO_2 , mélangé de 15 à 20 pour 100 d'amidon, est aggloméré en petites boulettes avec un peu d'eau chaude. Les boulettes, séchées d'abord à une température modérée, sont chauffées dans un creuset pendant une heure au rouge vif sous une couche de charbon de bois. Après refroidissement, les globules métalliques, débarrassés du charbon par lévigation, sont refondus sous une couche de borax dans un creuset de porcelaine et coulés en lingots. Le borax retient une quantité notable de protoxyde dissous (Winkler);

2° Pour une faible quantité d'oxyde de germanium la réduction peut être opérée par l'hydrogène à haute température (Winkler);

3° Le germanium peut encore être obtenu par réduction du fluogermanate de potassium par le sodium. La volatilité du fluorure de germanium est une cause de perte dans la réduction de ce sel par l'hydrogène. Le sulfure peut de même être réduit facilement (Winkler)⁽¹²⁾.

Propriétés physiques. — Le germanium est blanc grisâtre, très cassant et cristallisé en octaèdres atteignant souvent 3 à 4 millimètres de côté. Sa cassure est conchoïde et laisse apercevoir les cristaux. Précipité par le zinc, il forme une poudre d'un brun grisâtre qui ne fond pas au bec Bunsen. Le point de fusion est voisin de 900°, mais le germanium ne se réunit en globules que s'il est recouvert d'une couche de borax. Le carbonate de soude et le cyanure de potassium ne peuvent être employés à cause d'une trop grande perte par scorification. Le germanium ne se volatilise pas à son point de fusion, et, à 1350°, sa volatilité est faible⁽¹³⁾. A 1500°, elle est insuffisante pour permettre une mesure de sa tension de vapeur (Nilson et Petersson)⁽¹⁴⁾.

Son poids spécifique à 20°,4 a été trouvé de 5,469 (Winkler et Mann)⁽¹⁵⁾. Le germanium et ses composés ne colorent pas les flammes. Dans le spectre d'étincelle, les raies 602 et 589,2 sont les plus vives; on remarque, en outre, 4 lignes dans le violet et 12 dans le bleu (Kolb)⁽¹⁶⁾. Lecoq de Boisbaudran a signalé 2 raies très intenses $\lambda = 468,0$ et $\lambda = 422,6$ ⁽¹⁷⁾.

La chaleur spécifique entre 0 et 100° est de 0,0737; entre 0 et 500°, de 0,0768; entre 0 et 400°, de 0,0757, ce qui correspond aux produits 5,54 5,57, 5,49 pour $\text{Ge} = 72,48$ (Nilson et Petersson)⁽¹⁸⁾.

Propriétés chimiques. — Le germanium fondu n'est pas atta-

210-1886; C. R. 102-528-1886; Ber. Chem. Gesell. 32-507-1899. — (10) Lettres à Winkler 25, 26, 27 février 1886. — (11) MENDELÉEFF. An. Chem. Pharm. Lieb. suppl. 8-196-1871. —

qué par le chlore à froid, mais à une température peu élevée, il brûle avec une flamme bleuâtre en formant du tétrachlorure. Il se combine de même avec incandescence avec la vapeur de brome; il faut le porter au rouge naissant pour obtenir le tétraiodure en partant des éléments.

Le germanium est inaltérable à l'air même humide. Chauffé, il se recouvre, au rouge sombre, d'une mince pellicule blanche d'oxyde s'il est en fragments; mais il s'oxyde plus facilement et plus complètement s'il est pulvérulent. Il brûle vivement quand on le chauffe dans l'oxygène et donne du bioxyde anorphe. Fondu et projeté sur un papier, le globule se divise en fines gouttelettes qui brûlent en formant de petites taches noires. Le phénomène est moins brillant qu'avec l'antimoine, dont le point de fusion est moins élevé. Il s'unit au soufre en vapeurs quand on le chauffe suffisamment. L'action de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, du carbone sur ce métal n'a pas été étudiée; il en est de même de celle de la vapeur d'eau et de l'hydrogène sulfuré. Dans un courant de gaz chlorhydrique, la température s'élève beaucoup lorsqu'il a été préalablement chauffé. Il se forme alors du germanochloroforme GeHCl_3 et il se dégage de l'hydrogène. L'acide fluorhydrique ne l'attaque pas (Winkler).

L'acide azotique l'oxyde avec violence et l'eau régale le dissout facilement. L'acide sulfurique concentré le transforme à chaud en sulfate blanc, soluble dans l'eau, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux. La lessive de soude concentrée et bouillante ne le dissout pas, mais la fusion ignée, avec la potasse, l'oxyde violemment avec incandescence, dégagement d'hydrogène et formation de germanate de potassium; le chlorate ou le nitrate de potassium, mêlé à du germanium en poudre, déflagre par la chaleur. Il réduit à chaud le bichlorure ou le bibromure de mercure en donnant du tétrachlorure ou du tétrabromure de germanium. Le platine s'allie facilement au germanium: l'alliage est cassant et fusible (Winkler).

Caractères et analyse. — Le germanium se retrouve en analyse à côté de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain parmi les sulfosels solubles dans les sulfures alcalins. On utilise toujours cette formation de sulfogermanate soluble pour rechercher et caractériser cet élément.

Le minerai est attaqué par fusion avec le carbonate de soude et le soufre; on épuise la masse fondue par l'eau, les sulfosels se dissolvent. La liqueur, neutralisée exactement par l'acide sulfurique dilué, abandonne, par le repos, un précipité de sulfures d'arsenic, d'antimoine, d'étain, ne retenant que très peu de sulfure de germanium. L'addition, à la liqueur filtrée, d'un grand excès d'acide sulfurique et la saturation par le gaz sulfhydrique, permet de séparer le sulfure de germanium. Ce sulfure est volumineux, blanc, un peu soluble dans l'eau, ainsi que dans la dissolution d'hydrogène sulfuré. On doit le laver avec de l'acide chlorhydrique

(¹²) CLEMENS WINKLER. *J. prakt. Chem.* (2)-**34**-177-1886. — (¹³) V. MEYER et MENSCHING. *Ber. Chem. Gesell.* **20**-408-1887. — (¹⁴) NILSON et PETERSSON. *Z. ph. Chem.* **1**-27-1887. — (¹⁵) WINKLER et

ou sulfurique étendu saturé d'hydrogène sulfuré, puis avec de l'alcool également saturé d'hydrogène sulfuré, enfin avec de l'éther.

Nous renvoyons aux propriétés du métal, de l'oxyde, du sulfure, pour les réactions de ces corps. Nous mentionnerons seulement que le sulfure de germanium, chauffé dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré ou de gaz d'éclairage, est sublimable, et le sulfure volatilisé, analogue au sulfure d'antimoine, peut ensuite être essayé par la voie humide. La sublimation du sulfure permet de déceler de petites quantités de germanium dans certains minéraux, tels l'argyrodite (Haushofer)⁽¹⁹⁾.

Le dosage du germanium s'effectue, en principe, suivant la méthode de séparation des sulfures décrite précédemment. La pesée peut s'effectuer soit à l'état de sulfure, soit après transformation du sulfure en oxyde ou mieux en métal après réduction.

Poids atomique. — Winkler, en décomposant le chlorure de germanium par le carbonate de soude suivant la méthode de Volhard, trouva d'abord 72,75, puis comme moyenne de quatre bonnes déterminations 72,48⁽²⁰⁾. Lecoq de Boisbaudran, appliquant à la série Si, Ge, Sn, Al, Ga la loi de proportionnalité entre les variations des poids atomiques et les variations des longueurs d'ondes, conclut à 72,28 pour le germanium⁽²¹⁾. Winkler reprit les déterminations sur un métal plus pur et trouva alors 72,52. La commission internationale des poids atomiques a fixé $\text{Ge} = 72,5$ pour $\text{O} = 16$, ce chiffre se rapprochant davantage des déterminations de Winkler⁽²²⁾.

HYDRURE DE GERMANIUM

D'après Winkler, le gaz dégagé dans l'action de la potasse fondue sur le germanium est de l'hydrogène pur⁽²³⁾; mais il n'en résulte pas que l'hydrure de germanium ne puisse exister à une température plus basse. Vogelen, en réduisant une solution acide de chlorure de germanium par l'amalgame de sodium, réalisa la précipitation du métal en flocons bruns. L'hydrogène dégagé donne, par la méthode de Marsh ou par l'écrasement de la flamme sur une capsule de porcelaine, un miroir très foncé, peu volatil, nettement différent de ceux de l'arsenic et de l'antimoine. Le germanium a pu y être décelé par formation du sulfure blanc. L'hydrure gazeux ainsi formé est en faibles quantités et n'a pu être condensé à -80° . L'analyse, opérée en décomposant cet hydrure dans une solution de nitrate d'argent, paraît lui donner la formule GeH^4 . Le germanium semble être la limite entre les éléments (métalloïdes) formant des hydrures gazeux et les métaux dont les hydrures sont moins volatils (Vogelen)⁽²⁴⁾.

Combinaisons du germanium avec le fluor. — Le germanium peut former deux composés fluorés, le difluorure GeF^2 et le tétrafluorure

MANN, J. prakt. Chem. (2)-34-301-1886. — (19) G. KOLB. An. Ph. Chem. Pogg. (2)-29-670-1886.
— (21) LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 102-1201-1886, — (22) NILSON et PETERSSON. Chem. Centr. Bl.

GeF^4 . Aucun des deux n'a été isolé pur. On ne connaît pas les propriétés du métal vis-à-vis du fluor, mais il n'est pas attaqué par l'acide fluorhydrique gazeux.

Difluorure de germanium. Le fluogermanate de potassium, chauffé dans l'hydrogène, est réduit en bifluorure et germanium métallique. Le fluorure est soluble dans l'eau, et l'hydrogène sulfuré précipite un monosulfure brun rouge (Winkler) ⁽²³⁾.

Tétrafluorure de germanium GeF^4 . — **Formation.** — 1° On obtient le fluorure de germanium anhydre en traitant le fluogermanate de potassium par l'acide sulfurique étendu, puis en concentrant ⁽²³⁾, mais, d'après Krüss et Nilson, tout le germanium resterait non volatilisé et à l'état de bioxyde ⁽⁶⁾.

2° La concentration de la solution d'oxyde de germanium dans l'acide fluorhydrique, à 20 pour 100, fournit un hydrate de fluorure, fusible dans son eau de cristallisation et qui laisse, par calcination, du bioxyde de germanium, tandis qu'une partie du tétrafluorure se volatilise.

3° Enfin le traitement de l'oxyde anhydre par l'acide sulfurique et le fluorure de calcium donne naissance à de l'acide fluorhydrique qui entraîne une certaine proportion de tétrafluorure anhydre. On connaît un hydrate de formule $\text{GeF}^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

— $\text{GeF}^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. — L'oxyde GeO^2 se dissout avec violence dans l'acide fluorhydrique à 40 pour 100. La liqueur, évaporée sur l'acide sulfurique, donne des cristaux mal définis, très hygroscopiques, attaquant le verre.

Acide hydrofluogermanique GeF^6H^2 . — La condensation du fluorure de germanium dans l'eau fournit un liquide très acide, incolore, qui devient sirupeux par concentration et bout au-dessus de 100°. Il peut être distillé dans le vide et est un peu volatil à la température ordinaire. L'ammoniaque forme d'abord un fluogermanate, puis (en excès) donne un précipité d'hydrate de bioxyde soluble à chaud dans la liqueur de précipitation et se reformant à froid (Winkler) ⁽²³⁾.

Les fluogermanates alcalins sont des sels très stables, isomorphes avec les fluosilicates et bien cristallisés (Paykull et Brögger) ⁽²⁵⁾.

Combinaisons du germanium avec le chlore. — Le germanium peut former avec le chlore un bichlorure, GeCl^2 , un tétrachlorure GeCl^4 , un chlorure acide GeCl^3 , HCl qu'on a envisagé comme analogue du chloroforme en lui donnant la formule unitaire GeHCl^3 .

Bichlorure de germanium. — Ce composé n'a pas été isolé à l'état pur, il se forme probablement par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le sulfure, GeS , et existe dans la dissolution de ce sulfure ou de l'oxyde correspondant dans l'acide chlorhydrique.

329.1887. — ⁽¹²⁾ HAUSHOFER. Sitz. Münchner Akad. 153-1887; Z. Kryst. 17-205-1889. —

TÉTRACHLORURE DE GERMANIUM $\text{GeCl}_4 = 214,5$ (Ge : 33,03; Cl : 66,11)

Le chlore gazeux attaque le germanium métallique; le chlorure liquide et volatil est condensé, rectifié, puis débarrassé du chlore dissous par agitation avec du mercure et redistillé (Winkler).

FORMATION. — 1° En chauffant modérément du germanium pulvérisé (1 partie) avec du bichlorure de mercure (8 parties). On peut utiliser aussi le sulfure de germanium (GeS_2).

2° En distillant la dissolution de l'oxyde dans un excès d'acide chlorhydrique. Tout le germanium est volatilisé.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Le tétrachlorure est un liquide clair et incolore, fumant à l'air. $D_{18} = 1,887$; liquide encore à -100° . Il bout à 86° et est un peu volatil à la température ordinaire. Les tensions de vapeurs ont été complètement déterminées jusqu'à $276^\circ,9$ (température critique⁽¹⁴⁾) $DV = 7,45$ à $301^\circ,5$. Il n'est pas conducteur de l'électricité, ni à la température ordinaire, ni à l'ébullition (Hampe)⁽²⁰⁾.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — L'eau décompose le tétrachlorure de germanium (Wilgerodt)⁽²⁷⁾; par l'humidité de l'air, il se change au voisinage de la surface en petits cristaux incolores, non analysés. Si on le verse dans l'eau froide, chaque goutte tombe au fond en se recouvrant d'une pellicule blanche d'oxyde qui augmente bientôt d'épaisseur. Il se fait de plus un grand dégagement de chaleur et un crépitement. L'hydrogène, mêlé de vapeurs de tétrachlorure, les réduit partiellement, mais non complètement. Il y a peut-être formation de bichlorure dans les mêmes conditions que pour le vanadium.

Germanochloroforme GeHCl_3 . — Ce corps se forme quand on chauffe du germanium dans un courant d'acide chlorhydrique sec. La réaction est vive. Il distille du germanochloroforme que l'on condense dans un récipient refroidi grâce à un mélange de glace et de sel. Par le repos, il y a séparation de gouttelettes d'oxychlorure dont la formation ne peut être évitée et qu'on ne peut séparer par fractionnement.

Le germanochloroforme est un liquide incolore, fumant à l'air, bouillant à 72° . $DV = 5,55$ à 178° ; DV calculée : 6,25 (V. Meyer et Mensching)⁽¹⁵⁾. Chauffé fortement, il se décompose en germanium, tétrachlorure de germanium et acide chlorhydrique.

* L'action de l'eau est curieuse. En ajoutant à ce liquide 3 fois son volume de germanochloroforme, il se sépare un corps blanc épais; le liquide décanté, additionné de nouveau de 3 volumes d'eau, laisse un corps de couleur jaune vif. Si l'on dilue encore et si l'on chauffe à l'ébullition, il devient orangé, puis brun rougeâtre par suite de sa transformation en hydrate de protoxyde.

Le germanochloroforme est soluble dans l'acide chlorhydrique avec

⁽²⁰⁾ WINKLER. J. prakt. Chem. (2)-34-202-1886. — ⁽²¹⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. C. R. 103-452-1886.

échauffement. Il agit comme réducteur et est décomposé par les carbonates alcalins avec séparation d'hydrate d'oxyde.

Tétrabromure de germanium GeBr_4 . — Le bromure de germanium s'obtient par combustion de germanium dans la vapeur de brome, mais il est plus facile de le préparer par l'action du dibromure de mercure sur le germanium pulvérisé. C'est un liquide incolore, mobile, sol-lifié à 0° et décomposable par l'eau en hydroxyde et acide bromhydrique (Winkler).

Tétraiodure de germanium GeI_4 . — Le germanium se combine avec la vapeur d'iode au rouge sombre. L'iodure est condensé en un liquide rouge qui se solidifie en une poudre jaune ou en paillettes cristallines dans les endroits moins chauds. Il est nécessaire de le sublimer à nouveau pour éliminer l'iode en excès. On fait alors passer les vapeurs dans un tube de verre contenant des fragments de verre saupoudrés de germanium pulvérisé en opérant dans un courant d'acide carbonique (Winkler). On peut encore chauffer en tubes scellés le tétrachlorure avec de l'iodure de potassium, mais la réaction est incomplète et l'iodure formé reste dissous dans le chlorure non attaqué.

L'iodure de germanium est orangé, cristallin; il fond à 144° en un liquide rouge brun, bouillant entre 350° et 400°. La vapeur est jaune et il se dissocie légèrement à son point d'ébullition. $DV = 20,46$ à 440°; à 17,19 à 658°. La dissociation est très considérable à cette dernière température (Nilson et Petersson) ⁽¹⁴⁾.

L'iodure de germanium est combustible. Ses vapeurs brûlent avec une flamme rougeâtre. Il est hygroscopique et se transforme progressivement à l'air en bioxyde de germanium et iode libre.

Combinaisons du germanium avec l'oxygène. — Le germanium forme deux oxydes, un protoxyde et un bioxyde; ce dernier présente un caractère acide très marqué et est susceptible de se dissoudre dans les bases alcalines pour former des germanates.

Protoxyde de germanium. — 1° Quand on refond du germanium sous une couche de borax, l'oxyde jaune se sépare lorsque l'on traite ensuite par l'eau.

2° Le germanochloroforme est décomposé par l'eau, puis on rend le liquide alcalin par le carbonate de soude et l'on évapore presque à sec au bain-marie. En reprenant par l'eau, l'hydrate d'oxyde devient fortement colloïdal et il est nécessaire de le laver à l'alcool, puis à l'éther. On le sèche dans le vide, puis à une douce chaleur dans un courant d'acide carbonique pour le déshydrater ⁽¹⁵⁾.

3° On peut encore réduire l'oxyde de germanium GeO_2 par le magnésium (Winkler) ⁽²⁰⁾.

— ⁽²²⁾ CLARKE, SEUBERT, THORPE et MOISSAN. Commission int. des poids atomiques, 1905. —

C'est une poudre noire facilement soluble dans l'acide chlorhydrique. Le protoxyde de germanium est, en solution acide, un réducteur énergique des sels d'or, du bichlorure de mercure, de l'acide chromique, etc. Le tournesol est décoloré par cette dissolution qui précipite par les alcalis ou les carbonates alcalins en jaune ou jaune orangé à l'ébullition et par l'hydrogène sulfuré en brun rougeâtre.

L'hydrate rouge orangé est très oxydable et n'a été obtenu que mêlé de sels alcalins.

BIOXYDE DE GERMANIUM $\text{GeO}_2 = 104,5$ (Ge : 69,37 ; O : 30,62)
(Anhydride germanique)

Préparation. — 1° *A partir de l'argyrodite.* — On traite le minéral pulvérisé dans un creuset de Hesse avec 6 parties de nitrate de potassium et 5 parties de carbonate de potassium. On porte au rouge clair et l'on verse la masse fondue dans un vase de fer. Par épuisement par l'eau, l'argent métallique se sépare. La liqueur filtrée est concentrée après l'addition de 7 parties d'acide sulfurique. On redissout dans l'eau froide après avoir éliminé par cette concentration tout l'acide nitrique du salpêtre. La plus grande partie du germanium se sépare comme oxyde blanc très dense. Le peu qui reste dans les eaux mères est précipité à l'état de sulfure par un courant d'hydrogène sulfuré et purifié de l'arsenic comme nous l'avons indiqué à propos de l'analyse (Winkler).

2° On peut encore fondre le minéral avec parties égales de carbonate de soude et de soufre, en maintenant la fusion pendant une heure. Par épuisement par l'eau, la plus grande partie du germanium se dissout à l'état de sulfogermanate de soude. On reprend le résidu par le carbonate de soude en fusion et le soufre et l'on réunit les solutions de sulfosel qu'on traite ensuite pour en extraire le sulfure de germanium comme il a été dit précédemment. (Voir *Analyse.*)

3° *A partir de l'euxénite.* — En attaquant ce minéral par le bisulfate de potassium, on obtient un mélange des oxydes du tantale et du niobium contenant une petite quantité d'oxyde de germanium. Après avoir éliminé le fer de ces oxydes, la digestion prolongée, avec une solution de sulfure d'ammonium, donne une solution de sulfosél de germanium (Krüss) (4).

Purification de l'oxyde de germanium. — L'oxyde de germanium, extrait des minéraux ou provenant de la calcination du sulfure, doit être purifié. On le dissout dans une quantité modérée d'acide fluorhydrique et l'on forme, dans la solution pure, du fluogermanate de potassium par addition de la quantité calculée de fluorure de potassium. On fait cristalliser ce sel et l'on en extrait l'oxyde de la façon suivante : on le fond avec du carbonate de soude et du soufre et l'on précipite le sulfure de

(25) WINKLER. J. prakt. Chem. (2)-36-207-1887. — (21) VOGELEN. Z. anorg. Chem. 30-525-1902.—

germanium blanc et pur par l'addition d'acide sulfurique en grand excès, suivant la méthode indiquée. On ne peut songer à isoler l'oxyde par calcination du fluosel avec l'acide sulfurique à cause de la grande volatilité du fluorure de germanium (Winkler).

Formation. — Le bioxyde de germanium se forme par l'oxydation du métal par l'acide nitrique ou par calcination dans l'oxygène, par le grillage du sulfure ou par l'attaque de ce composé par l'acide sulfurique en excès et calcination au rouge.

La décomposition du tétrachlorure par l'eau donne un oxyde très pur; mais le lavage de l'hydrate précipité est pénible, car il est fortement colloïdal, et l'élimination complète du chlore est extrêmement longue. L'addition d'ammoniaque diminue la quantité d'oxyde dissous dans l'acide chlorhydrique qui a pris naissance.

Propriétés physiques. — Le bioxyde de germanium constitue une poudre blanche, dense, légèrement soluble et cristallisant par évaporation lente de la solution aqueuse en petits globules microscopiques vermiculaires dérivés de la forme rhombique (Haushofer) ⁽¹⁹⁾. $D_{180} = 4,705$. Infusible et stable au rouge blanc, chaleur spécifique entre 0° et 100° : 0,1291 (Nilson et Petersson) ⁽¹⁴⁾.

Propriétés chimiques. — Le bioxyde de germanium calciné est soluble dans l'eau, 100 grammes d'eau à 20° en dissolvent 0^{gr},405, à 100°, 1^{gr},05. La dissolution, légèrement acide, forme souvent une liqueur trouble et laiteuse qui s'éclaircit bien par l'ébullition, probablement par suite d'une modification dans la nature colloïdale de l'oxyde (Winkler).

La concentration de la solution permet d'obtenir de l'oxyde anhydre pur et cristallin (Van Bemmelen) ⁽²⁸⁾. L'hydrogène réduit le bioxyde de germanium à température assez peu élevée. Le magnésium permet de réduire le corps jusqu'au métal avec explosion, ou, si l'on emploie la moitié seulement de la quantité théorique de magnésium, jusqu'au protoxyde seulement (Winkler) ⁽²⁹⁾.

L'acide chlorhydrique, versé sur du bioxyde de germanium, permet de volatiliser tout l'élément à l'état de chlorure, quand on évapore à sec.

Hydrate de bioxyde de germanium. — Les hydrates sont peu connus. L'hydrate obtenu par décomposition du tétrachlorure par l'eau, séché sur l'acide sulfurique, contient 3,65 pour 100 d'eau à 100°, et, à 250°, il en contient encore 1,74 pour 100; ces chiffres sont très éloignés de $\text{Ge}(\text{OH})^4$ qui exige 25,65 pour 100 d'eau, ou de $\text{GeO}^2(\text{OH})^2$ qui demande 14,7 pour 100. Les hydrates, séparés des germanates par l'action de l'acide carbonique ou des solutions acides par les alcalis, retiennent toujours des proportions importantes d'hydroxydes alcalins qu'on ne peut enlever par lavages.

Combinaisons du bioxyde de germanium avec les acides. — Le bioxyde est peu soluble dans les acides, cependant il semble exister

⁽²⁵⁾ G. PAYKULL et V. BRÜGGER. *Oefvers. Sv. Vet. Akad. förh* 302-1887; *Z. Kryst.* 15-93-1888. —

des combinaisons, car le bioxyde est dissous par l'acide sulfurique à 4 molécules d'eau et l'hydrate, qui se précipite par dilution, retient une notable proportion d'acide (Van Bemmelen)⁽²⁸⁾. Ses propriétés sont analogues à celles offertes par les combinaisons correspondantes du niobium et du tantale.

Combinaisons du bioxyde de germanium avec les bases. — L'oxyde de germanium se dissout facilement dans les alcalis ou les carbonates alcalins. Les dissolutions précipitent par les acides si elles sont concentrées, mais elles ne déposent pas d'hydrates si elles sont étendues. Dans ce cas, l'ammoniaque, le bicarbonate de soude ou d'ammonium produisent un précipité dans la liqueur légèrement acide; le précipité est soluble à chaud et se reforme par refroidissement. Mendéléeff avait prévu pour l'ékasilicium la plupart des réactions du germanium et de ses oxydes⁽⁴¹⁾. Les germanates n'ont pas été étudiés.

Oxychlorure de germanium GeOCl_2 . — L'oxychlorure de germanium se forme par décomposition du germanochloroforme au moyen d'une petite quantité d'eau. Il forme un liquide non fumant, à point d'ébullition supérieur à 100° , mais qui n'a pas été obtenu pur.

Protosulfure de germanium GeS . — Le protosulfure de germanium s'obtient en chauffant le bisulfure ou l'argyroditte dans un courant d'hydrogène, à température modérée, car l'action pourrait aller jusqu'à la réduction presque complète en métal. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il y a formation d'une poudre d'un rouge brun, volatile et légère.

On peut également employer un mélange de bisulfure et de germanium et le chauffer au rouge dans l'anhydride carbonique sec. Le protosulfure est alors en partie cristallisé. L'hydrogène sulfuré précipite en brun les solutions de protoxyde.

PROPRIÉTÉS. — Le protosulfure de germanium est en cristaux gris d'éclat métallique et transparents sur une faible épaisseur. Ils présentent une couleur rouge ou jaune par transparence, noire par réflexion. La poussière en est brune, et ce sulfure est fusible en un liquide foncé qui cristallise par refroidissement. $DV = 3,5$ à 1100° ; $3,09$ à 1500° .

Chauffé à l'air, il s'oxyde en dégageant de l'acide sulfureux. Dans l'hydrogène, il est volatil sans grande décomposition si la chaleur ne dépasse pas le rouge vif. Il forme, lorsqu'il est amorphe et récemment précipité, des solutions colloïdales jaunâtres; quand on l'agite avec beaucoup d'eau, les acides le précipitent de cette pseudo-solution; cependant, la liqueur claire contient encore 0,25 pour 100 de sulfure dissous. Il est soluble dans les lessives alcalines à chaud et reprécipite par l'acidification en sulfure brun amorphe, soluble dans le sulfure d'ammonium, dans l'acide chlorhydrique concentré en dégageant de l'hydrogène sulfuré (Winkler).

⁽²⁶⁾ HAMPE. Chem. Zeit. 11-1549-1887. — ⁽²⁷⁾ WILGERODT, J. prakt. Chem. (2)-35-591-1887. —

⁽²⁸⁾ VAN BEMMELLEN. Rec. Pays-Bas 6-205-1887. — ⁽²⁹⁾ WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 24-891-1891.

BISULFURE DE GERMANIUM $\text{GeS}_2 = 136,62$ (Ge : 53,06; S : 46,95)

Les solutions acides de germanium précipitent du sulfure blanc volumineux si la quantité d'acide est suffisante. Si la liqueur est trop aqueuse, le précipité reste en suspension pendant un temps très long. L'addition d'un grand excès d'acide à un sulfogermanate alcalin permet d'isoler également du bisulfure de germanium qu'on devra toujours laver avec de l'acide étendu d'un volume d'eau et saturé d'hydrogène sulfuré, puis à l'alcool et à l'éther chargés de ce gaz. Il est soluble dans l'eau et dans certaines solutions, comme celles d'acétate d'ammoniaque. Après dessiccation, on élimine le soufre en chauffant le sulfure dans un courant d'anhydride carbonique.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Poudre blanche et veloutée qui devient grise lorsqu'on la chauffe dans l'acide carbonique et se sublime en un enduit blanc au rouge vif. Il dégage, lorsqu'on le chauffe, une odeur forte, ressemblant à celle de l'acroléine, et qui est particulière aux composés volatils du germanium (Winkler).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — L'hydrogène réduit le bisulfure de germanium d'abord en monosulfure, puis en métal, mais il est difficile d'obtenir une réduction complète à cause de la volatilité du monosulfure. Par la calcination à l'air, il s'oxyde et dégage de l'anhydride sulfureux. Il ne change pas de couleur et se transforme en partie en bioxyde. La masse semble contenir d'abord un oxysulfure, car elle devient pâteuse. Le sulfure de germanium précipité forme, en liqueur peu acide, une solution trouble, très colloïdale, qui ne se clarifie que par un repos très long. La solution reste toujours opaline et contient alors 0,45 pour 100 de bisulfure dissous. Une telle solution précipite les sels d'argent en noir, ceux de mercure en brun noir, le chlorure d'étain en jaune, le cadmium en blanc, le plomb en rouge orangé; le chlorure d'or se colore en brun, sans précipiter (Winkler).

Il faut, pour transformer le sulfure de germanium en bioxyde pur, l'évaporer avec de l'acide sulfurique concentré et calciner violemment le résidu. L'acide nitrique l'oxyde facilement, mais l'oxyde doit également être fortement calciné pour chasser l'acide sulfurique. L'eau régale le dissout en séparant du soufre.

Combinaisons du bisulfure de germanium avec les bases. — **Sulfogermanates.** — Le bisulfure de germanium se dissout facilement dans l'ammoniaque, la potasse, la soude, les sulfures alcalins. La dissolution donne, avec les sels métalliques, des précipités, probablement de sulfogermanates insolubles. Si l'on traite par le brome ou le chlore une solution de sulfogermanate alcalin, il se fait une oxydation avec dépôt de soufre. Avec l'eau oxygénée, le sulfogermanate d'ammoniaque est oxydé sans dépôt de soufre (Winkler).

MAURICE MONIOTTE.

ÉTAIN $\text{Sn} = 118,5$

État naturel. — On rencontre rarement l'étain à l'état natif ⁽¹⁾. On a trouvé, en Bolivie, un alliage renfermant 79 pour 100 d'étain, 20 pour 100 de plomb et 1 pour 100 d'impuretés parmi lesquelles du fer et de l'arsenic ⁽²⁾, et, en Guyane Française, de l'étain natif dans les dépôts aurifères ⁽³⁾. L'étain natif est en grains métalliques.

L'étain oxydé, ou *cassitérite*, de formule SnO_2 , est le seul minerai d'étain. Il contient souvent de la galène, de la chalcopyrite, du tungstène, des pyrites arsenicales, du molybdène, de la blende; la gangue est quartzreuse ⁽⁴⁾.

On trouve de l'étain en petites quantités dans un grand nombre de minéraux ⁽¹⁾. On l'a signalé dans plusieurs eaux minérales ou dans les dépôts de ces eaux, notamment dans l'eau de Saldschutz (Berzélius) ⁽⁵⁾, dans les dépôts des eaux de Rippoldsau, de Wiesbaden ⁽⁶⁾, etc., dans l'eau de Nérac (Mazade) ⁽⁷⁾. On le rencontre parfois dans l'eau qui a été distillée dans des alambics à chapiteaux et serpentins en étain ⁽⁸⁾. Certaines météorites, le bioxyde de manganèse et par suite l'acide chlorhydrique, dit pur, du commerce contiennent parfois un peu d'étain ⁽⁹⁾.

Sa présence dans l'atmosphère solaire est considérée comme probable par Lockyer; cette opinion est contestée ⁽¹⁰⁻¹¹⁾.

Historique. — L'étain est un des métaux les plus anciennement connus. Son utilisation remonte à l'âge de bronze, environ 50 siècles avant l'époque présente. Les analyses faites par Berthelot ⁽¹²⁾ d'une figurine trouvée à Tello, en Mésopotamie, datant d'environ 4000 ans avant notre ère, du sceptre de Pepi I^{er} (3500-4000 ans avant notre ère) ont montré que ces objets étaient constitués par du cuivre sans étain. L'analyse d'un miroir remontant à une date certaine (environ 1600 ans avant notre ère) a décelé la présence de l'étain et révélé, qu'à cette date, le bronze était déjà employé en Égypte sous ses formes les plus parfaites. L'usage du bronze a été presque universel en Asie et en Europe au début de l'histoire. On retrouve aussi le bronze dans les tombeaux du Pérou et parmi les restes des vieilles civilisations de l'Amérique ⁽¹²⁻¹³⁾.

⁽¹⁾ HERMANN. J. prakt. Chem. 33-500-1844. — ⁽²⁾ FORBES. Jahresb. 866-1865. — ⁽³⁾ DAMOUR. C. R. 52-688-1861. — ⁽⁴⁾ BISCHOF. Jahresb. 819-1854. — ⁽⁵⁾ BERZÉLIUS. C. R. 9-165-1839. — ⁽⁶⁾ BERZÉLIUS. Jahresb. 1013-1847-1848. — ⁽⁷⁾ MAZADE. C. R. 32-685-1851. — ⁽⁸⁾ FLECH. Répertoire de Chimie appliquée 1-424-1858. — ⁽⁹⁾ HAYES. Jahresb. 1922-1866. — ⁽¹⁰⁾ LOCKYER. C. R. 86-517-1878. — ⁽¹¹⁾ HUTCHIN et HOLDEN. Jahresb. 545-1887. — ⁽¹²⁾ BERTHELOT. La Chimie au moyen âge 359-1895. — ⁽¹³⁾ RAIMONDI. C. R. 96-601-1885. — ⁽¹⁴⁾ BAPST. L'Étain 1884. —

Les minerais de cuivre sont fort répandus; l'étain est, au contraire, concentré dans des gîtes spéciaux et n'a pu être livré par le commerce que relativement assez tard dans l'histoire de l'espèce humaine. Les Phéniciens le transportaient de Tharsis (Espagne) sur les marchés de Tyr ⁽¹⁴⁻¹⁵⁾.

Il a été longtemps désigné comme une simple variété du plomb et confondu sous le nom de *plomb blanc* avec divers alliages. Le mot latin *stannum* désigne pour Pline tantôt un plomb argentifère sans étain, tantôt notre étain actuel. Le nom grec *κασσίτερος*, employé dans Homère ^(15a), n'a pris son sens actuel que vers le temps d'Alexandre (Berthelot) ⁽¹⁵⁾. Les îles Cassitérides sont les îles britanniques où les Phéniciens allaient chercher l'étain.

Les Étrusques exploitaient des mines d'étain à Sampiglia, en Toscane (Charlon) ⁽¹⁶⁾.

D'après Strabon, il paraît aussi en avoir existé dans la Drangiane (région au-dessous d'Hérat) et dans le Khorassan (Perse) où le minerai serait encore exploité de nos jours (Berthelot).

Préparation. — L'étain s'obtient très facilement en réduisant la cassitérite par le charbon, soit dans des fourneaux à manche, soit dans des fours à réverbère.

Le minerai est d'abord trié, bocardé, lavé, puis, s'il y a lieu, grillé pour le débarrasser du soufre et de l'arsenic. Après le grillage, on lave à nouveau pour enlever l'oxyde ferrique et quelques autres matières plus légères que la cassitérite ^(17-25a).

On peut l'obtenir cristallisé en abandonnant de l'étain fondu à un refroidissement très lent et décantant l'excès d'étain encore en fusion ⁽²⁶⁾.

Formation. — On peut isoler l'étain de ses combinaisons, à l'état cristallisé :

1° Par l'action d'un faible courant électrique sur le chlorure stanneux (Miller) ⁽²⁷⁾.

Lorsqu'on plonge une lame d'étain dans une solution concentrée et acide de chlorure stanneux, de manière que la moitié seulement de la lame soit immergée, et qu'on verse ensuite avec précaution de l'eau sur le chlorure stanneux, en ayant soin de ne pas mélanger les liquides, on voit de l'étain se déposer en lamelles cristallines un peu au-dessus de la surface de séparation des deux liquides ⁽²⁸⁾. Par l'emploi d'une solution neutre, les cristaux se forment au-dessous de la surface de séparation,

⁽¹⁵⁾ VIGOUROUX. Dictionnaire de la Bible 1900-1895. — ^(15a) HOMÈRE. *IlIade*; chant xi, vers 25. — ⁽¹⁶⁾ CHARLON. *Jahresh.* 1277-1877. — ⁽¹⁷⁾ BORLASE. *The natural History of Cornwall* 177-1758. — ⁽¹⁸⁾ DUFRÉNOY et ÉLIE LE BEAUMONT. *An. Min.* (1)-10-331-1825. — ⁽¹⁹⁾ COSTE et PERRONNET. *An. Min.* (2)-6-3-1829. — ⁽²⁰⁾ PRYCE. *Mineralogia* 215-1778. — ⁽²¹⁾ HENWOOD. *Trans. of the Roy. Geol. Soc. of Cornwall* 4-145-1852. — ⁽²²⁾ BOASE. *Trans. of the Roy. Geol. Soc. of Cornwall* 2-386. — ⁽²³⁾ TAYLOR. *An. Ch. Ph.* (2)-24-5-1822. — ⁽²⁴⁾ DE LA BÈCHE. *Report on the Geol. of Cornwall* 575-1859. — ⁽²⁵⁾ MOISSENET. *An. Min.* (5)-14-77-1858. — ^(25a) HANS MENNICH. *Brevet allemand*, n° 152 989. — ⁽²⁶⁾ STOLBA. *J. prakt. Chem.* 96-178-1865. — ⁽²⁷⁾ MILLER. *An. Ph. Chem. Pogg.* 58-660-1843. — ⁽²⁸⁾ BUCHHOLZ. *Neues allgemeines Journal*

c'est-à-dire dans la solution de chlorure stanneux ⁽²⁹⁾. D'après Ditte et Metzner ⁽³⁰⁾ ce phénomène est dû à une action électrolytique.

On obtient des agrégations cristallines particulièrement belles en adoptant le dispositif suivant : Dans une capsule de porcelaine, on dispose une lame de zinc amalgamé et, sur cette lame, une capsule de platine enduite extérieurement de paraffine, sauf le fond, qui est réservé. On remplit alors complètement la capsule de platine d'une solution concentrée et légèrement acide de chlorure stanneux, et, dans la capsule de porcelaine, on verse de l'eau additionnée de 1/20° d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que les surfaces liquides à l'intérieur et à l'extérieur de la capsule de platine arrivent au contact. Il s'établit un faible courant électrique qui décompose le chlorure stanneux (Stolba) ⁽³¹⁾.

2° Par réduction et oxydation corrélatrice de l'hydrate stanneux. En dissolvant cet hydrate dans une solution très concentrée de potasse (1 partie de potasse pour 2 parties d'eau), il se forme, après quelques heures, un abondant dépôt d'oxyde stannique anhydre cristallisé. Bientôt, au milieu de l'oxyde, se dressent de belles lames d'étain qui se développent au point de faire disparaître tout l'oxyde. Au bout de quelques jours, il ne reste que de l'étain et des cristaux de stannate de potassium qui tapissent le vase où s'est faite l'opération (Ditte) ⁽³²⁾.

3° Le zinc, le cadmium précipitent l'étain de ses solutions acides en une masse spongieuse cristalline, et, si le dépôt se fait lentement, ce qui a surtout lieu avec le cadmium, en longues aiguilles cristallines. Le fer ne précipite l'étain que de ses solutions parfaitement neutres; on a utilisé cette réaction pour l'extraction de l'étain des déchets de fer-blanc ⁽³³⁾. D'autres méthodes sont encore employées dans ce but ^(34-38 b).

Purification. — On peut purifier industriellement l'étain en le filtrant à une température voisine de son point de solidification à travers un filtre composé de lames de fer-blanc pressées les unes contre les autres. L'étain du fer-blanc fond et l'étain fondu, versé sur le filtre, s'écoule à travers les interstices capillaires formés; les impuretés, avec un peu d'étain cristallisé, restent sur le filtre ⁽³⁹⁾.

Les principales variétés commerciales de l'étain sont :

L'étain de *Malacca*, ou *en chapeaux*, ainsi nommé à cause de sa forme en blocs carrés à angles retroussés. Ces blocs pèsent de 500 grammes à 1 kilogramme. Cet étain est le plus pur. Il ne renferme généralement que 4/10 000 d'impuretés (Fe. Sb. Cu. S).

der Chemie 3-324 et 423-4804. — ⁽²⁹⁾ WÖHLER (HULLER). An. Chem. Pharm. Lieb. 85-255-1855. — ⁽³⁰⁾ DITTE et METZNER. C. R. 117-691-1895. — ⁽³¹⁾ STOLBA. Chem. Centr. Bl. (3)-5-150-1874. — ⁽³²⁾ A. DITTE. C. R. 94-864-1882. — ⁽³³⁾ B. SCHULTZE. Ber. Chem. Gesell. 23-975-1890. — ⁽³⁴⁾ WIDMER. B. Soc. Ch. (2)-18-370-1872. — ⁽³⁵⁾ M. W.-L. BROOKWAY. Patente allemande, n° 6635. — ⁽³⁶⁾ J.-H. SMITH. J. Soc. Chem. Ind. 4-512. — ⁽³⁷⁾ A. LAMBOTTE. Patente allemande, n° 32 517-1884. — ⁽³⁸⁾ WORTMANN et SPITZER. Patente allemande, n° 75 826-1894. — ^(38 a) MASTBAUM. Z. angew. Ch. 10-329-1897. — ^(38 b) WORTGEN. Z. f. Unter Nahr-Genussm. 8-411-1904. — ⁽³⁹⁾ CURTNER. Jahresb. 1016-1875. — ⁽⁴⁰⁾ VAUQUELIN. An. Ch. Ph. (1)-77-85-1811. — ⁽⁴¹⁾ PARKER. An. Ch. Ph. (2)-12-159-1819. — ⁽⁴²⁾ DITTE. Encyclopédie de Fremy 3 (2° cahier) 278-

L'étain de *Banca*, encore très pur, surtout la variété *Banca brillant* : il est en saunons de 50 kilogrammes.

Les étains *anglais* dont la pureté va en décroissant dans les variétés suivantes : *étain en larmes* (très pur), *grain-tin* en petits fragments ; *étain raffiné* ; *étain ordinaire* en blocs de 160 kilogrammes environ ou en lingots de 50 à 40 kilogrammes ou enfin en baguettes de 120-150 grammes⁽⁴⁸⁻⁴⁹⁾.

L'étain d'*Allemagne*, qui est le moins pur de tous.

Les principales impuretés de l'étain sont : Fe, Pb, Tu, Mo, Cu, Bi, As, Sb, S. Le plomb rend l'étain gris ; le fer et le soufre le rendent cassant ; le bismuth, l'arsenic et l'antimoine diminuent sa malléabilité⁽⁴⁵⁾.

On possède de nombreuses analyses^(2 et 42-50) des étains du commerce. Voici, à titre d'exemple, la composition de quelques-uns d'entre eux :

ORIGINE	AUTEUR	Sn	Fe	Pb	Cu	Bi	Sb	Az
Banca . . .	Mulder.	99,961	0,019	0,014	0,006			
Piriac. . .	Berthier.	99,5	traces	0,20				
Anglais. . .	Berthier.	99,76	traces	»	0,24			
Saxe . . .	»	98,41	0,71	»				0,90
Bohême. . .	V. Lill.	97,05	0,63		2,52			
Pérou . . .	Karsten.	95,65	0,07	1,93	traces		2,34	
Bohême. . .	V. Lill.	94,559	1,965		2,553			

On purifie l'étain dans les laboratoires par divers procédés :

1° On grenaille un étain déjà très pur, comme celui de Banca. Pour cela, on chauffe l'étain jusqu'à ce qu'un morceau de bois mince qu'on plonge dans la masse en fusion prenne feu quand on le retire. On verse alors progressivement cette masse dans de l'eau froide. On traite la grenaille obtenue par l'acide chlorhydrique à froid, en ayant soin d'arrêter l'opération avant que tout l'étain soit dissous. Le cuivre, le plomb, l'antimoine et une partie de l'arsenic restent avec l'étain en excès ; une autre partie de l'arsenic s'élimine à l'état d'hydrogène arsenié. La dissolution renferme, avec l'étain, des traces de zinc. On la porte à l'ébullition, on précipite par le carbonate de sodium et l'on traite le précipité obtenu par l'acide azotique qui dissout l'oxyde de zinc et transforme l'oxyde stanneux en acide métastannique insoluble. On réduit par le charbon de sucre.

2° On oxyde l'étain par l'acide azotique qui détermine déjà la séparation de divers métaux d'avec l'oxyde d'étain formé. On dissout cet oxyde, préalablement bien lavé, dans l'acide chlorhydrique ; on dilue beaucoup

1884. — ⁽⁴⁵⁾ STÜTZEL. *Métallurgie* 1-817-1863. — ⁽⁴⁶⁾ PHILLIPS. *Chem. Centr. Bl.* (2)-5-512-1860. — ⁽⁴⁷⁾ STÜRENBERG. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 29-216-1859. — ⁽⁴⁸⁾ KARSTEN. *Ar. für Mineralogie, geognosie, Bergbau und Hüttenkunde* 22-662-1888. — ⁽⁴⁹⁾ VLAANDEREN. *Polyt. J. Dingler* 219-276-1876. — ⁽⁵⁰⁾ BERTHIER. *An. Min.* (1)-13-465-1826. — ⁽⁵¹⁾ MULDER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* 72-212-1849. — ⁽⁵²⁾ V. LILL. *Berg. Hütt. Zeit.* 23-323-1864. — ⁽⁵³⁾ BARFED.

et l'on précipite à chaud la liqueur par l'azotate ou le sulfate ammonique. On lave le produit, on le dessèche et on le réduit par le charbon de sucre.

5° Pour obtenir de l'étain propre aux déterminations du poids atomique, J. Bongartz et A. Classen⁽⁵²⁾ ont opéré comme suit : ils ont transformé l'étain de Banca en chlorure qu'ils ont rectifié par distillation en rejetant les premières et les dernières portions. Le produit obtenu fut dissous dans plusieurs fois son poids d'eau et la dissolution fut additionnée de sulfure de sodium jusqu'à redissolution du précipité d'abord formé. A cette solution, on ajouta une quantité de soude caustique correspondant sensiblement à la moitié du sulfure employé et on laissa déposer pendant plusieurs jours. La liqueur parfaitement limpide fut électrolysée.

Propriétés physiques. — L'étain est un corps solide, d'un blanc d'argent, doué d'un certain éclat⁽⁵³⁾. Lorsqu'il est mat et que sa couleur tire sur le bleu, il est impur. Il existe au moins sous trois états isomériques à forme cristalline et à propriétés physiques différentes. (V. États allotropiques.) Les propriétés chimiques elles-mêmes paraissent quelquefois différentes, lorsque l'étain est sous l'un ou l'autre de ces états⁽⁵⁴⁻⁵⁶⁾.

Il est mou ; l'or le raye, mais il est plus dur que le plomb.

Il est malléable et peut être réduit en feuilles de 25 dix-millièmes de millimètre. Au point de vue de la malléabilité, l'étain se place entre le cuivre et le platine.

A 100°, l'étain se laisse étirer en fils. Comme ductilité, il occupe le 9^e rang parmi les métaux usuels entre le zinc et le plomb. A 200°, l'étain devient cassant et peut être pulvérisé. On peut aussi obtenir l'étain en grains très petits en le versant à l'état de fusion dans une boîte enduite de craie et agitant vivement pendant le refroidissement.

Un fil d'étain de 1 millimètre carré de section se rompt sous le poids de 5,5 kilogrammes (Guyton de Morveau)⁽⁵⁷⁻⁵⁸⁾.

Il est sonore en grandes masses (Levol)⁽⁵⁹⁾.

Sous l'influence du frottement, il acquiert une odeur spéciale.

Sa texture est cristalline. Lorsqu'on plie une barre d'étain un peu épaisse, on perçoit des craquements particuliers auxquels on a donné le nom de *cri* de l'étain.

L'étain très pur cristallise par le refroidissement lent en cristaux rhombiques^(27 et 61-62). A la température ordinaire, ou obtenu par électrolyse, il est en prismes à 4 ou à 8 pans, appartenant au système quadratique⁽⁶³⁻⁶⁵⁾.

Jahresb. 267-1867. — ⁽⁵²⁾ J. BONGARTZ et A. CLASSEN. Ber. Chem. Gesell. 21-2900-1888. — ⁽⁵³⁾ SPRINGMÜLL. B. Soc. Ch. (2)-18-369-1872. — ⁽⁵⁴⁾ LEWALD. Polyt. J. Dingler 196-369-1870. — ⁽⁵⁵⁾ SCHERTEL. J. prakt. Chem. (2)-19-322-1870. — ⁽⁵⁶⁾ L. ERDMANN. J. prakt. Chem. (1)-52-428-1851. — ⁽⁵⁷⁾ REID. An. Ch. Ph. (1)-85-190-1815. — ⁽⁵⁸⁾ GUYTON DE MORVEAU. An. Ch. Ph. (1)-71-189-1809. — ⁽⁵⁹⁾ LEVOL. An. Ch. Ph. (3)-56-110-1859. — ⁽⁶¹⁾ FRANKENHEIM. An. Ph. Chem. Pogg. 40-456-1857. — ⁽⁶²⁾ RAMMELSBURG. Handbuch der krystallographisch-physika-

Densité : étain quadratique : 7,178⁽²⁷⁾, 7,166⁽⁶⁷⁾, 6,969⁽⁶⁸⁾; étain fondu : 7,285⁽²⁷⁾, 7,2795⁽⁶⁸⁾; étain fondu et refroidi lentement 7,575; étain fondu et refroidi brusquement 7,259 (Deville)⁽⁶⁹⁾; D_{13} par rapport à l'eau à 4°, 7,28⁽⁶⁴⁾; étain laminé : 7,295^(27 et 70-74).

Le point de fusion de l'étain a été souvent déterminé. Sa valeur, d'après les anciennes expériences, oscillait entre 222°,5 et 255°⁽⁵⁴⁻⁵⁹⁾. D'après les travaux les plus récents, l'étain fond à 251°⁽⁶⁴⁾ à 251°,9⁽⁷⁰⁾.

La chaleur de fusion de l'étain est 14^{Cal},252⁽⁷⁷⁾, 13,5⁽⁷⁵⁾, 14,25⁽⁷⁶⁾.

Sa chaleur spécifique, à l'état solide, est de : (entre 10° et 100°) 0,055 (Regnault)⁽⁸⁰⁾; (entre 0° et 100°) 0,05623 (Person)⁽⁷⁸⁾; (entre 100° et 115°) 0,055550 (Bartoli et Stracciali)⁽⁸¹⁾; à l'état de fusion : (entre 250° et 350°) 0,0657⁽⁷⁶⁾; 0,0545 à l'état solide, 0,0549 à l'état de fusion (Bunsen)⁽⁸²⁾. Chaleur spécifique pour l'atome d'étain de la T ordinaire à -85° : 5910; de la T ordinaire à +60° : 6570^(85 et 84).

Le coefficient de dilatation linéaire = 0,0000254. Variation du coefficient pour 1° : $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta} = 3,51$. Allongement de l'unité de longueur de 0° à 100° : 0,002269 (Fizeau)⁽⁸⁵⁾. Coefficient de dilatation cubique d'après Kopp : 0,000069^(86 et 87-89).

Conductibilité pour la chaleur ($\Delta g = 100$) : 51,2 (Despretz)⁽⁹⁰⁾; 42,2 (Calvert et Johnson)^(91 et 92-94).

Conductibilité électrique par rapport à l'argent à 0° = 100 : écroui tel qu'il sort de la filière : 13,656 ($T = 120,75$); 14,014 ($T = 0$) (Bequerel)⁽⁹⁵⁾; 15,45 (Weiller)^(96 et 97-102).

L'étain solide surnage l'étain en fusion dont la densité, au point de fusion, est de 0,7 pour 100 supérieure à celle de l'étain solide⁽¹⁰³⁻¹⁰⁴⁾.

J. Chem. Soc. 1-144-1881. — ⁽⁶⁵⁾ H. VON FOULLON. *Wien. geolog. Verhandl.* 237-1881. — ⁽⁶⁴⁾ E. COHEN et GOLDSCHMIDT. *Chem. Weekblad* 4-437-1904. — ⁽⁶³⁾ TRECHMANN. *The Min. Mag. and J. of the Min. Soc.*, décembre 1879. — ⁽⁶⁷⁾ RAMMELSBURG. *Ber. Chem. Gesell.* 3-724-1870. — ⁽⁶⁸⁾ RAMMELSBURG. *Ber. Ac. Berichte* 225-1880. — ⁽⁶⁹⁾ DEVILLE. *C. R.* 40-769-1855. — ⁽⁷⁰⁾ POUCHET. *An. Ch. Ph.* (1)-27-104-1798. — ⁽⁷²⁾ ROBERTS et WRIGHTON. *Jahresb.* 56-1881. — ⁽⁷³⁾ WERTHEIM. *Jahresb.* 20-1868. — ⁽⁷⁴⁾ SPRING. *Jahresb.* 101-1885. — ⁽⁷⁵⁾ RÜDBERG. *An. Ph. Chem. Pogg.* 71-460-1847. — ⁽⁷⁶⁾ PERSON. *C. R.* 23-163-1846. — ⁽⁷⁷⁾ PERSON. *An. Ch. Ph.* (3)-24-120-1848. — ⁽⁷⁸⁾ PERSON. *An. Ch. Ph.* (3)-21-205-1847. — ⁽⁷⁹⁾ HEYCK et NEVILLE. *J. Chem. Soc.* 67-160-1895. — ^(79 a) TAMMANN. *Z. anorg. Chem.* 40-54-1904. — ⁽⁸⁰⁾ REGNAULT. *An. Ch. Ph.* (2)-73-42-1840. — ⁽⁸¹⁾ BARTOLI et STRACCIATI. *Gazzet. ch. ital.* 25-389-1895. — ⁽⁸²⁾ BUNSEN. *An. Ph. Chem. Pogg.* 141-27-1870. — ⁽⁸³⁾ H.-E. SCHMITZ. *Proc. Roy. Soc.* 72-177-1905. — ⁽⁸⁴⁾ LONGUINE. *An. Ch. Ph.* (3)-27-398-1882. — ⁽⁸⁵⁾ FIZEAU. *C. R.* 68-1125-1869. — ⁽⁸⁶⁾ KOPP. *Jahresb.* 55-1851. — ⁽⁸⁷⁾ MATTHIESSEN. *An. Ph. Chem. Pogg.* 130-50-1867. — ⁽⁸⁸⁾ CALVERT et JOHNSON. *Jahresb.* 10-1859. — ⁽⁸⁹⁾ CALVERT, JOHNSON et LOWE. *Jahresb.* 16-1861. — ⁽⁹⁰⁾ DESPRETZ. *An. Ch. Ph.* (2)-19-97-1822. — ⁽⁹¹⁾ CALVERT et JOHNSON. *C. R.* 47-1071-1858. — ⁽⁹²⁾ WIEDEMANN et R. FRANZ. *An. Ph. Chem. Pogg.* 89-514 et 523-1853. — ⁽⁹³⁾ LORENZ. *An. Ph. Chem. Pogg.* (2)-13-422 et 582-1881. — ⁽⁹⁴⁾ WIEDEMANN. *An. Ph. Chem. Pogg.* 95-555-1855. — ⁽⁹⁵⁾ BEQUEREL. *An. Ch. Ph.* (3)-17-262-1846. — ⁽⁹⁶⁾ WEILLER. *Polyt. J. Dingler* 253-154-1884. — ⁽⁹⁷⁾ WIEDEMANN. *An. Ph. Chem. Pogg.* 108-405-1859. — ⁽⁹⁸⁾ CAILLETER et BOUTY. *C. R.* 100-1188-1885. — ⁽⁹⁹⁾ BENOIT. *C. R.* 76-345-1875. — ⁽¹⁰⁰⁾ KIRCHOFF et HANSMANN. *An. Ph. Chem. Pogg.* (2)-13-406-1881. — ⁽¹⁰¹⁾ LENZ. *An. Ph. Chem. Pogg.* 34-418-1855. — ⁽¹⁰²⁾ LENZ. *An. Ph. Chem. Pogg.* 45-105-1858. — ^(102 a) HARRIS. *An. Ph. Chem. Pogg.* 12-270-1828. — ⁽¹⁰³⁾ NIES et WINKELMANN. *An. Ph. Chem. Wiedm.* 13-45-1881. — ⁽¹⁰⁴⁾ PAUR. *Jahresb.* 55-1879. — ⁽¹⁰⁵⁾ CARNELLEY et WILLIAMS. *J. Chem. Soc.* 35-563-1879. — ^(105 a) MOISSAN et O'FARRELLY. *C. R.* 138-1659-1904. — ⁽¹⁰⁶⁾ DEMARÇAY. *C. R.* 95-183-1882. — ⁽¹⁰⁷⁾ SCHULLER. *An. Ph. Chem.*

L'étain bout entre 1450° et 1600° ⁽¹⁰⁵⁾; dans le vide, il émettrait des vapeurs à 560° ⁽¹⁰⁶⁻¹⁰⁸⁾. D'après des expériences récentes de Moissan et O'Farrelley, sur la distillation au four électrique d'un mélange d'étain et de cuivre, le point d'ébullition de l'étain est supérieur à celui du cuivre ^(108a).

Le spectre de l'étincelle éclatant entre deux pôles d'étain est caractérisé par une série de raies dont une très forte dans le jaune et trois dans le vert ⁽¹⁰⁹⁻¹¹³⁾. Les composés halogénés de l'étain colorent la flamme de l'hydrogène en bleu. Le noyau paraît formé de deux cylindres concentriques. Le cylindre intérieur est bleu avec le chlorure, vert avec le bromure, jaune avec l'iode. Le cylindre extérieur, dont la température est plus élevée, est d'un rouge carmin; son spectre présente une bande étroite $\lambda = 610$ et une bande diffuse $\lambda = 618$ (G. Salet) ⁽¹¹⁶⁾. Par l'action de l'étincelle sur la solution de chlorure d'étain, on obtient des raies dont les plus caractéristiques sont : $\lambda = 563,1$ et $\lambda = 452,6$ (Lecoq de Boisbaudran) ⁽¹¹⁷⁾.

Propriétés chimiques. — L'étain ne forme pas de combinaison avec l'hydrogène. Il se produit, au contact du fluor, une réaction énergique à 100° (Moissan) ⁽¹¹⁸⁾. Il s'unit aussi directement avec le chlore, le brome et l'iode (Cowper) ⁽¹¹⁹⁾. L'étain ne s'altère pas à l'air, à froid. Si on le maintient fondu, au contact de l'air, il se forme d'abord de l'oxyde stanneux, puis de l'oxyde stannique. Lorsque l'étain renferme du fer, la première couche d'oxyde est brune. Lorsqu'il renferme du plomb l'oxydation est plus rapide. Au rouge, l'étain brûle à l'air ⁽¹²⁰⁻¹²¹⁾.

L'étain précipité par le zinc de ses solutions acides est très oxydable à l'air. La présence de cet oxyde empêche le métal de se réunir quand on le fond; il faut ajouter à la masse un peu de résine qui réduit l'oxyde formé (Léo Vignon) ⁽¹²²⁻¹²³⁾.

L'étain précipité dans les dissolutions alcalines (SnCl_2 redissous dans KOH et CyK) est au contraire résistant à l'oxydation (Buchner) ⁽¹²⁴⁾.

Le soufre se combine à l'étain sous l'influence d'une forte compression ou par la fusion du mélange des deux corps. Le sélénium et le tellure peuvent aussi être combinés directement avec l'étain.

Le phosphore en vapeurs se combine à l'étain sans dégager de lumière; l'arsenic, l'antimoine, le bismuth s'unissent à l'étain en toutes proportions en formant des alliages.

Quand on fond du silicium et de l'étain, la majeure partie du silicium

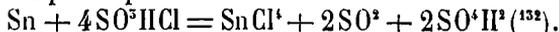
Pogg. (2)-18-317-1885. — ⁽¹⁰⁵⁾ SCHULLER. Jahresb. 1550-1884. — ⁽¹⁰⁶⁾ MASSON. An. Ch. Ph. (5)-31-305-1851. — ⁽¹⁰⁹⁾ THALEX. An. Ch. Ph. (4)-18-257-1869. — ⁽¹¹¹⁾ BECQUEREL. C. R. 97-71-1885. — ⁽¹¹²⁾ BECQUEREL. C. R. 99-374-1884. — ⁽¹¹³⁾ HARTLEY. J. Chem. Soc. 41-84-1882. — ⁽¹¹⁴⁾ HARTLEY et ADENEY. Jahresb. 245-1885. — ⁽¹¹⁵⁾ HARTLEY. Jahresb. 1551-1884. — ⁽¹¹⁶⁾ SALET. An. Ch. Ph. (4)-28-68-1875. — ⁽¹¹⁷⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN. Spectres lumineux, 1874. — ⁽¹¹⁸⁾ MOISSAN. Le fluor et ses composés, Steinheil, Paris, p. 209. — ⁽¹¹⁹⁾ COWPER. J. Chem. Soc. 43-153-1885. — ⁽¹²⁰⁾ EMICH. Monatsb. Chem. 14-345-1893. — ⁽¹²¹⁾ HOLLEY. B. Soc. Ch. (2)-7-599-1867. — ⁽¹²²⁾ LÉO VIGNON. C. R. 107-754-1888. — ⁽¹²³⁾ LÉO VIGNON. C. R. 108-96-1889. — ⁽¹²⁴⁾ BUCHNER. Chem. Zeit. 18-1904-1894. — ^(124a) MOISSAN. An. Ph. Ch. (7)-16-289-1899. — ⁽¹²⁵⁾ HALLOCK. Am. Chem. J. 6-32-1875. —

crystallise par refroidissement, une faible partie seulement restant unie à l'étain. L'étain, chauffé légèrement au-dessus de son point de fusion, se combine au calcium avec dégagement de chaleur et de lumière. Il a donné un alliage blanc; D : 6,70, renfermant 3,82 de calcium et décomposant lentement l'eau froide (Moissan) ^(131 a).

L'eau distillée est sans action sur l'étain, mais les solutions salines, au contact de l'air, l'attaquent faiblement, sans toutefois faire passer le métal en dissolution ⁽¹²⁵⁻¹²⁶⁾. Au rouge, la vapeur d'eau transforme l'étain en oxyde stannique (Regnault) ⁽¹²⁷⁾. L'acide chlorhydrique concentré dissout l'étain avec formation de chlorure stanneux et dégagement d'hydrogène. A froid, l'action s'arrête quand, dans la solution, il y a une molécule de chlorure stanneux pour deux molécules d'acide chlorhydrique (Nöllner) ⁽¹²⁸⁾.

L'acide sulfurique étendu n'agit pas à froid sur l'étain. $\text{SO}^4\text{H}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ donne, à 20°-25°, des traces de soufre et d'hydrogène sulfuré; $\text{SO}^4\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ du soufre et des traces d'anhydride sulfureux ⁽¹²⁹⁾. Entre 110° et 120°, l'acide sulfurique étendu de une ou deux molécules d'eau attaque l'étain avec formation d'anhydride sulfureux et de soufre. Dans les mêmes conditions de température, l'acide sulfurique + $3\text{H}^2\text{O}$ donne surtout de l'hydrogène sulfuré; avec un acide plus étendu encore, il se dégage de l'hydrogène ⁽¹³⁰⁾. L'acide pyrosulfurique à chaud donne du sulfate stanneux (Divers et Tetsukichi Schimidzu) ⁽¹³¹⁾.

La chlorhydrine sulfurique SO^5HCl dissout l'étain avec formation de chlorure stannique d'après la formule :



L'action de l'acide azotique sur l'étain varie avec la dilution et la température; les produits formés sont différents et peuvent être décomposés par l'eau ou par l'élévation de la température. Aussi, de nombreux travaux ont-ils été publiés sur ce sujet, dont beaucoup sont en contradiction au moins apparente ⁽¹³³⁻¹⁴¹⁾. L'acide fumant est sans action. L'acide azotique de densité 1,42 attaque l'étain, et, si l'on maintient à 0°, il se forme un précipité d'azotate stannique peu soluble dans l'acide azotique. Si l'on ajoute à l'acide azotique de densité 1,42 son volume d'eau, on obtient une solution d'azotate stannique qu'on peut précipiter par l'acide azotique. Avec l'acide précédent étendu de deux fois son volume d'eau, et toujours à 0°, on obtient de l'azotate stanneux. Si la température s'élève, ce dernier corps passe au maximum, l'azotate stannique s'hydrolyse et donne de l'acide stannique qui, lui-même, passe à l'état d'acide métastannique, d'où des mélanges de divers composés et formation d'azotates basiques

⁽¹²⁶⁾ A. WAGNER. *Polyt. J. Dingler* **221**-259. — ⁽¹²⁷⁾ REGNAULT. *An. Ch. Ph.* (2)-**62**-357-1856. — ⁽¹²⁸⁾ NÖLLNER. *An. Chem. Pharm. Lieb.* **115**-233-1860. — ⁽¹²⁹⁾ CALVERT et JOHNSON. *Jahresh.* 255-1866. — ⁽¹³⁰⁾ MEIR et ROBA. *Chem. N.* **45**-69-1882. — ⁽¹³¹⁾ DIVERS et TETSUKICHI SCHIMIDZU. *J. Chem. Soc.* **47**-636-1885. — ⁽¹³²⁾ HEUMANN et KÖCHLIN. *Ber. Chem. Gesell.* **15**-416-1882. — ⁽¹³³⁾ TOMMASI. *Chem. N.* **44**-23-1881. — ⁽¹³⁴⁾ WALKER. *Chem. N.* **67**-258-1895. — ⁽¹³⁵⁾ MONTMARTINI. *Gazzet. ch. ital.* **22**-584-1892. — ⁽¹³⁶⁾ W.-L. SCOTT. *Chem. N.* **22**-522-1870. — ⁽¹³⁷⁾ G. HAY. *Chem. N.* **22**-298-1870. — ⁽¹³⁸⁾ ENGEL. *C. R.* **125**-709-1897. — ⁽¹⁴⁰⁾ R. WEBER. *J. prakt. Chem.* (2)-**26**-121-1882. — ⁽¹⁴¹⁾ MAUMENÉ. *An. Ch. Ph.* (4)-**3**-545-

(R. Engel) ⁽¹³²⁾. Dans l'action de l'acide azotique à 0° sur l'étain, il ne se dégage pas de gaz ⁽¹⁴⁰⁾, il se forme de l'ammoniaque (Maumené) ⁽¹⁴¹⁾ et beaucoup d'hydroxylamine (R. Engel) (Inédit).

L'eau régale, suivant les circonstances, donne du chlorure stanneux ou du chlorure stannique ou enfin, si l'acide azotique prédomine, des hydrates stanniques (Gay-Lussac) ⁽¹⁴²⁾.

Lorsqu'on dirige, à l'abri de l'air, un courant de bioxyde d'azote dans de l'acide chlorhydrique en présence d'étain, il se forme de l'hydroxylamine et pas d'ammoniaque (Divers et Tamemasa-Hago) ⁽¹⁴³⁾.

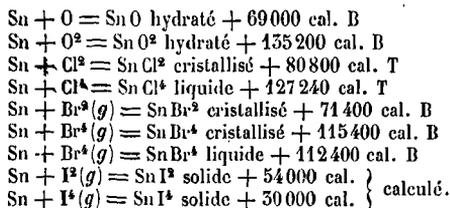
Les solutions concentrées de soude ou de potasse dissolvent l'étain avec dégagement d'hydrogène en formant des métastannates.

Le sulfhydrate d'ammoniaque transforme l'étain en sulfostannate ⁽¹⁴⁴⁾.

Une solution, fraîchement préparée, d'hypochlorite de calcium de densité 1,04 dégage de l'oxygène presque pur au contact de l'étain. L'acide hypochloreux oxyde l'étain en donnant de l'oxyde stannique; il se dégage en même temps du chlore par l'action, sur l'acide hypochloreux, de l'acide chlorhydrique produit corrélativement (White) ⁽¹⁴⁵⁾.

L'étain se dissout dans le pétrole aéré qui contient, dans ces conditions, des composés acides (Engler) ⁽¹⁴⁶⁾.

Les chaleurs de combinaison de l'étain avec divers métalloïdes ont été déterminées par Thomsen et par Berthelot ⁽¹⁴⁷⁻¹⁴⁸⁾ :



(B = Berthelot; T = Thomsen.)

Propriétés physiologiques. — Les composés d'étain sont peu toxiques. A la dose de plusieurs décigrammes par kilogramme du poids de l'animal en expérience, ils provoquent des troubles de la digestion, aigus, mais de courte durée. On n'a jamais observé d'empoisonnement chronique ni d'accidents dus à l'emploi de vaisselle ou de vases d'étain. On a fait ingérer à des chats des doses de composés d'étain correspondant à 10 et à 14 milligrammes d'étain par jour pendant un an à un an et demi sans observer aucun phénomène spécial ⁽¹⁴⁹⁾. Les composés d'étain sont des poisons pour les végétaux (Marcet) ⁽¹⁵⁰⁾.

États allotropiques. — L. Erdmann ⁽⁵⁶⁾ signala le premier,

1864. — ⁽¹⁴²⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (5)-23-228-1848. — ⁽¹⁴³⁾ DIVERS et TAMEMASA-HAGO. J. Chem. Soc. 47-623-1885. — ⁽¹⁴⁴⁾ PRIWOZNIK. Jahresb. 231-1872. — ⁽¹⁴⁵⁾ ALEX.-D. WHITE. J. Soc. Chem. Ind. 22-132-1903. — ⁽¹⁴⁶⁾ ENGLER. Ber. Chem. Gesell. 12-2186-1879. — ⁽¹⁴⁷⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-15-185-1878. — ⁽¹⁴⁸⁾ THOMSEN. J. prakt. Chem. (2)-14-429-1876. — ⁽¹⁴⁹⁾ LEHMANN. Chem. Centr. Bl. (5)-12-1271-1902. — ⁽¹⁵⁰⁾ MARCET. An. Ch. Ph. (2)-29-200-1825 — ⁽¹⁵¹⁾ FRITZCHE. C. R. 67-1106-1868. — ⁽¹⁵²⁾ FRITZCHE. An. Ch. Ph. (4)-26-321-1872.

en 1851, une modification de l'étain qui était devenu spontanément gris et cristallin. L'observation fut faite sur d'anciens tuyaux d'orgues; elle passa inaperçue.

En 1868, Fritzsche⁽¹⁵¹⁾ constata que de l'étain de Banca, c'est-à-dire de l'étain très pur, exposé aux froids rigoureux de l'hiver 1867-1868 à Saint-Petersbourg, s'était partiellement réduit en poudre; d'autres parties étaient boursoufflées et affectaient une structure cristalline. Il put reproduire ce phénomène en exposant de l'étain à un froid de -40° et même à quelques degrés au-dessous de zéro⁽¹⁵²⁾.

De nombreuses recherches furent alors effectuées sur le phénomène et ses causes⁽¹⁵³⁻¹⁶¹⁾. Pour les uns, l'étain très pur subit seul cette transformation que facilitent des chocs réitérés ou des vibrations⁽¹⁶¹⁾. Pour d'autres, cette transformation était due à la contraction des couches externes sous l'influence d'un refroidissement brusque⁽⁵⁴⁾. D'autres encore l'attribuèrent exclusivement au froid ou à la rapidité du refroidissement. Mais, alors que Fritzsche avait obtenu la transformation de l'étain blanc en étain gris à -40° , Schaun ne put la déterminer dans un mélange d'anhydride carbonique et d'éther ou dans l'air liquide⁽¹⁶²⁾. Schertel⁽⁶⁵⁾ rencontra cette modification de l'étain, qu'on décrit, tantôt comme étant d'un gris de plomb, tantôt comme constituant une poudre rougeâtre, dans d'anciennes bagues et médailles trouvées dans la cathédrale de Fribourg et remontant à plusieurs siècles. Cet étain avait pour densité 5,8. La compression, l'action de la chaleur (59° et *a fortiori* l'eau bouillante) lui rendirent la couleur blanche, la ténacité et la densité 7,5 de l'étain ordinaire. Le phénomène est donc réversible.

Rammelsberg⁽⁶⁷⁻⁶⁸⁾ admet trois modifications de l'étain : l'étain gris de densité 5,8; l'étain cristallisé (quadratique) de $D : 7$, et l'étain fondu de densité 7,5. La première modification passe à la deuxième vers 55° et quelquefois, sans cause connue, à la troisième. La deuxième modification reste sans changement sous l'action de la chaleur ou du refroidissement. La troisième se transforme en la première par un refroidissement à zéro.

Enfin, dans une suite de recherches récentes, Ernst Cohen⁽¹⁶³⁻¹⁶⁶⁾ a déterminé avec précision les températures de transformation des diverses modifications isomériques de l'étain. La température de transformation de l'étain tétragonal en étain gris est de 20° . Tout étain à la température ordinaire (inférieure à 20°) se trouve donc dans un état instable. Mais la transformation à cette température est très lente. La rapidité de transformation augmente avec l'abaissement de température jusqu'à -48° et diminue pour des températures plus basses. Ces faits expliquent les données contradictoires des auteurs. On peut activer la formation de l'étain gris à des températures voisines de la température de transformation en mettant l'étain blanc en contact de traces d'étain gris. Sous l'influence de ces germes la transformation est déjà rapide à 0° . L'étain gris

— (155) WALZ. Jahresb. Tech. 207-1875. — (154) PETRI. An. Ph. Chem. Wiedm. 2-504-1877.
— (156) MARKOWNIKOFF. B. Soc. Ch. (2)-37-547-1882. — (156) EMEJANOW. Chem. Zeit. 44-

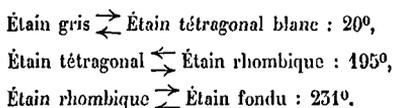
ramené à l'état ordinaire d'étain blanc se retransforme plus rapidement en la modification grise, sans doute parce qu'il renferme encore quelques traces d'étain à ce dernier état.

L'étain tétragonal obtenu par électrolyse n'est pas absolument pur. Il renferme toujours un peu d'eau mère; d'où les densités différentes données par les auteurs.

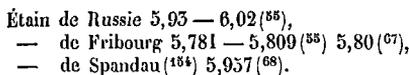
A la température ordinaire, l'étain est toujours tétragonal, qu'il ait été préparé par l'électrolyse ou qu'il provienne de l'étain fondu.

L'étain rhombique est dans un état instable à la température ordinaire. Sa température de transformation est à 195°.

En résumé, on a :



On a donné, pour l'étain gris, les densités suivantes :



La transformation de l'étain blanc (D. 7,1 à 7,3) en étain gris est donc accompagnée d'une notable augmentation de volume.

Valence. — L'étain est bi- et tétravalent. Il forme, en effet, deux ordres de composés : les composés *stanneux* (Sn^{II}O, Sn^{II}Cl²) et les composés *stanniques* (Sn^{IV}O², Sn^{IV}Cl⁴).

Caractères et analyse. — Les sels d'étain sont incolores. Le chlorure stannique passe à la distillation avec la vapeur d'eau à l'ébullition; l'eau le décompose en liqueur diluée et chaude.

Voici l'action des réactifs généraux sur les composés stanneux et stanniques.

Réactifs.	Composés Sn ^{II} .	Composés Sn ^{IV} .
Hydrogène sulfuré.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Précipité brun de SnS soluble} \\ \text{seulement dans le sulfure am-} \\ \text{monique jaune qui le trans-} \\ \text{forme en SnS}^2. \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Précipité jaune de SnS}^2 \text{ soluble} \\ \text{dans le sulfure ammonique} \\ \text{même incolore.} \end{array} \right\}$
Potasse.		
Ammoniacque	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Précipité blanc, insoluble dans un} \\ \text{excès.} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Précipité blanc; indices de solubi-} \\ \text{lité dans un excès.} \end{array} \right\}$

Le zinc, le cadmium, en liqueurs pas trop acides précipitent l'étain

145-1890. — ⁽¹⁸⁷⁾ HELT. Chem. Zeit. 16-1197-1892. — ⁽¹³⁸⁾ HÆVELER. Chem. Zeit. 16-1339-1892. — ⁽¹⁸⁹⁾ STOCKMEIER. Chem. Centr. Bl. (4)-6-11-409-1894. — ⁽¹⁶⁰⁾ KALISCHER. Jahrb. 262-

dans les deux ordres de composés, sous forme d'une masse spongieuse. Au chalumeau, avec du carbonate de sodium, sur le charbon et dans la flamme réductrice, on obtient un globule sans enduit. La réduction est assez difficile; on la facilite souvent par l'addition de cyanure de potassium.

On distingue les sels stanneux des sels stanniques, ou l'on reconnaît la présence des premiers dans les seconds, par les effets de réduction que produisent les sels stanneux, à l'exclusion des sels stanniques. Les sels stanneux réduisent le chlorure d'or à l'état métallique, le sublimé corrosif à l'état de calomel (précipité blanc), puis, sous l'influence d'un excès de sel stanneux, à l'état de mercure métallique. Ils décolorent le permanganate de potassium et donnent un précipité bleu dans un mélange de ferriocyanure de potassium et de sel ferrique, en réduisant le sel ferrique à l'état ferreux (Löwenthal) ⁽¹⁶⁷⁾.

Les composés stanniques peuvent donner des réactions différentes de celles qui viennent d'être indiquées, quand ils ont passé à l'état de composés méta- ou para-stanniques. Ces différences seront indiquées à propos de l'étude de ces corps.

On pèse l'étain sous forme de bioxyde SnO_2 après forte calcination pour chasser les dernières traces d'eau; quelquefois on le pèse à l'état métallique, sur filtre taré, après lavages à l'alcool et dessiccation rapide, pour éviter l'oxydation de l'étain précipité.

Lorsque l'étain se trouve dans un alliage, on traite cet alliage par de l'acide azotique de densité 1,5 et on ajoute lentement 3 cc. d'eau. L'attaque a lieu. Vers la fin, on chauffe, on ajoute de l'eau bouillante, et on recueille sur filtre l'oxyde stannique formé. On sépare bien ainsi l'étain de la plupart des autres métaux, mieux qu'en employant de l'acide azotique dilué.

Lorsque l'étain se trouve en solution, on peut l'en précipiter par plusieurs moyens : 1° On fait passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré, on recueille sur filtre le sulfure formé, et, après lavage et dessiccation, on le grille à l'air pour le transformer en oxyde stannique qu'on pèse; 2° S'il est à l'état de sel stannique, on verse dans la solution un peu de méthylorange; on précipite par l'ammoniaque jusqu'à teinte jaune; on ajoute de l'azotate d'ammonium et on fait bouillir. On évite, par l'addition d'azotate d'ammonium, le maintien en solution d'un peu d'acide stannique colloïdal; 3° On peut aussi précipiter l'étain, lorsqu'il est au maximum, par l'azotate ammoniac en liqueur faiblement acide. On le sépare ainsi d'avec beaucoup d'autres métaux; 4° On précipite quelquefois l'étain à l'état métallique par une lame de cadmium; 5° On peut enfin électrolyser soit la solution oxalique d'acide stannique, soit le

1882. — ⁽¹⁶¹⁾ OUDEMANS, *Inst.* **39**-142-1872. — ⁽¹⁶²⁾ SCHAUM, *An. Chem. Pharm. Lich.* **308**-18-1899. — ⁽¹⁶³⁾ ERNST COHEN et C. VAN EIJK, *Z. ph. Chem.* **30**-604-1899. — ⁽¹⁶⁴⁾ E. COHEN, *Z. ph. Chem.* **33**-57-1900. — ⁽¹⁶⁵⁾ E. COHEN, *Z. ph. Chem.* **35**-588-1900. — ⁽¹⁶⁶⁾ E. COHEN, *Z. ph. Chem.* **36**-513-1901. — ^(166 a) ERNST COHEN, *Z. Ph. Chem.* **48**-243-1904. — ⁽¹⁶⁷⁾ LÖWENTHAL, *J. prakt. Chem.* (1) **60**-267-1853. — ⁽¹⁶⁸⁾ A. CLASSEN et A. VON REISS, *Ber. Chem. Gesell.* **14**-

sulfostannate ammonique. Dans ce dernier cas, la solution ne doit pas renfermer plus de 0^{gr},2 d'étain et le courant ne doit pas dépasser 0,5 ampère, pour avoir un dépôt adhérent (Classen) ^(168 à 171), (A. Hollard et L. Bertiaux) ^(171 a).

Outre les séparations qui découlent des procédés de précipitation de l'acide stannique indiqués ci-dessus, on peut encore séparer l'étain d'avec beaucoup de métaux, grâce à la volatilité de son chlorure. On fait passer un courant de chlore ou d'acide chlorhydrique sur l'alliage finement divisé ou sur le mélange des sulfures obtenus par précipitation ⁽¹⁷²⁾.

Des recherches récentes sur la séparation de l'étain d'avec l'antimoine et l'arsenic ont été faites par différents auteurs ^(175 à 182).

Lorsque l'étain est au minimum et non accompagné d'autres corps réducteurs, on peut le doser par titrimétrie :

1° En ajoutant un sel ferrique et dosant le sel ferreux formé par le permanganate (Scheurer-Kestner) ⁽¹⁸³⁾ ;

2° En ajoutant au sel stanneux un excès de dichromate de potassium titré, acidulant modérément par l'acide chlorhydrique, puis dosant ce qui reste de dichromate ;

3° Par un sel ferrique ou un sel cuivrique que le chlorure stanneux, en liqueur chlorhydrique et chaude, décolore dès qu'il se trouve en excès ⁽¹⁸⁴⁻¹⁸⁵⁾ ;

4° Par l'iode titré, en liqueur alcaline par les bicarbonates et en présence de sel de Seignette.

Ces procédés ont été l'objet de critiques ; ils sont généralement reconnus exacts ^(186 à 192).

ESSAI DE LA CASSITÉRITE. — La cassitérite, inattaquable par les acides, par le carbonate de sodium et par le pyrosulfate de potassium, peut être réduite par le cyanure de potassium, après épuisement du minerai par l'eau régale (Levol) ⁽¹⁹³⁾.

Hampe réduit par l'hydrogène sec, puis dissout l'étain dans l'acide chlorhydrique et dose la solution par les moyens habituels ⁽¹⁹⁴⁻¹⁹⁵⁾.

Des travaux récents indiquent des méthodes d'analyse de l'étain commun (L. et G. Campredon) ⁽¹⁹⁶⁾, du fer-blanc ⁽¹⁹⁷⁾, des gangues stannifères (Bailey) ⁽¹⁹⁸⁾.

- 1628-1881. — ⁽¹⁶⁹⁾ A. CLASSEN. Ber. Chem. Gesell. **27**-2074-1894. — ⁽¹⁷⁰⁾ A. CLASSEN et SCHELLE. Ber. Chem. Gesell. **21**-2897-1888. — ⁽¹⁷¹⁾ A. CLASSEN. Ber. Chem. Gesell. **17**-2476-1884. — ^(171 a) A. HOLLARD et L. BERTIAUX. B. Soc. Ch. (3)-**31**-900-1904. — ⁽¹⁷²⁾ P. JANNASCH. Ber. Chem. Gesell. **27**-5556-1894. — ⁽¹⁷³⁾ ARTHUR FISCHER. Ber. Chem. Gesell. **36**-2348-1905. — ⁽¹⁷⁴⁾ F. HENZ. Z. anorg. Chem. **37**-1-1905. — ⁽¹⁷⁵⁾ J. WALKER. Proc. Chem. Soc. **18**-246-1902. — ⁽¹⁷⁶⁾ H.-N. WARREN. Chem. N. **57**-124-1888. — ⁽¹⁷⁷⁾ H.-N. WARREN. Chem. N. **62**-216-1890. — ⁽¹⁷⁸⁾ H.-N. WARREN. Chem. N. **67**-16-1895. — ⁽¹⁷⁹⁾ J. CLARK. J. Chem. Soc. **1**-424-1892. — ⁽¹⁸⁰⁾ TH. POLECK. Ber. Chem. Gesell. **27**-1052-1894. — ⁽¹⁸¹⁾ CH. RATNER. Z. anal. Chem. **41**-1-1902. — ⁽¹⁸²⁾ C.-M. CARSON et J.-C. MACKINTOSH. J. Soc. Chem. Ind. **21**-748-1902. — ⁽¹⁸³⁾ SCHEURER-KESTNER. C. R. **52**-531-1861. — ⁽¹⁸⁴⁾ PELLEU et ALLARD. B. Soc. Ch. **27**-458-1877. — ⁽¹⁸⁶⁾ LENFSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **114**-113-1860. — ⁽¹⁸⁷⁾ J.-A. MULLER. B. Soc. Ch. **25**-1004-1901. — ⁽¹⁸⁸⁾ SAINT-LÉGER. J. Pharm. Ch. (3)-**24**-20-1855. — ⁽¹⁸⁹⁾ JOLLES. Chem. Zeit. **12**-597-1888. — ⁽¹⁹⁰⁾ PENNY. J. Chem. Soc. **4**-259-1851. — ⁽¹⁹¹⁾ STRENG. An. Ph. Chem. Pogg. **92**-57-1854. — ⁽¹⁹²⁾ CRISMER. Ber. Chem. Gesell. **17**-642-1884. — ⁽¹⁹³⁾ LEVOL. An. Clif. Ph. (3)-**49**-87-1857. — ⁽¹⁹⁴⁾ J.-A. MULLER. B. Soc. Ch. (5)-**25**-

Poids atomique. — Le poids atomique de l'étain a été déterminé d'abord par Gay-Lussac. Les procédés employés sont : l'oxydation de l'étain par l'acide azotique, la réduction de l'oxyde stannique par l'hydrogène, l'électrolyse du chlorure stannique. La commission internationale a admis le nombre 118,5⁽¹⁹⁹⁾. Voici les nombres obtenus par les divers savants qui se sont occupés de cette étude :

117,35 H = 1	Gay-Lussac	1811 ⁽²⁰⁰⁾
117,35	Berzélius	1812 ⁽²⁰¹⁾
116,72	Mulder	1849 ⁽²⁰²⁾
118,16	Vlaanderen	1858 ⁽²⁰³⁾
117,78	J.-B. Dumas	1859 ⁽²⁰⁴⁾
118,08 O = 16	J.-D. van der Plaats	1885 ⁽²⁰⁵⁾
118,8	J. Bongartz et A. Classen	1888 ⁽²⁰⁶⁾

Applications de l'étain et de ses composés. — L'inaltérabilité de l'étain à l'air humide le fait employer, sous forme de feuilles minces, pour envelopper certaines matières alimentaires (chocolat, thé). On fait des plats et des couverts en étain.

Autrefois surtout on s'en servait pour l'étamage des glaces en le transformant d'abord en un amalgame appelé *tain*.

Il entre dans la composition d'un grand nombre d'alliages^(207 à 211) : bronze, métal anglais, alliages fusibles divers⁽²¹²⁻²¹³⁾, alliages d'étain et de plomb pour la fabrication des mesures de capacité, de jouets d'enfants, etc. On l'utilise encore pour former des dépôts à la surface d'autres métaux; tantôt ce dépôt est simplement constitué par l'étain, tantôt il est constitué, comme dans le fer-blanc, par un alliage superficiel recouvert lui-même d'étain pur.

L'étain entre aussi dans la composition de diverses matières colorantes employées dans la décoration des faïences, des poteries, pour donner aux verres des teintes pourpres et vertes, pour colorer les papiers peints : *pinck colour*, *laque minérale*, *pourpre de Cassius*, *cœruleum* (Malaguti)⁽²¹⁴⁻²¹⁵⁾.

Le chlorure stanneux, agent puissant de réduction, sert, à ce titre, de *rongeant* en teinture; il est aussi employé comme mordant⁽²¹⁶⁻²¹⁸⁾.

Le stannate de sodium et le chlorure stannique⁽²¹⁹⁻²²⁰⁾ sont employés

1004-1901. — ^(194 a) Rivot. An. Ch. Ph. (3)-16-405-1846. — ⁽¹⁹⁸⁾ W. HAMPE. Chem. Zeit. 11-19-1887. — ⁽¹⁹⁶⁾ L. et G. CAMPREDON. Annales de Chimie analytique appliquée 9-41-1904. — ⁽¹⁹⁷⁾ H. ANGENOT. Z. angew. Chem. 17-523-1904. — ⁽¹⁹⁸⁾ H. BAILEY. B. Soc. Ch. (3)-16-951-1896. — ⁽¹⁹⁹⁾ CLARK, THORPE, SEUBERT et MOISSAN, Bull. Soc. Ch., n° 1, 1905. — ⁽²⁰⁰⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (1)-80-160-1811. — ⁽²⁰¹⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 8-184-1812. — ⁽²⁰²⁾ MULDER. An. Chem. Pharm. Lich. 72-212-1849. — ⁽²⁰³⁾ VLAANDEREN. Jahresb. 183-1858. — ⁽²⁰⁴⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (3)-55-154-1859. — ⁽²⁰⁵⁾ J.-D. VAN DER PLAATS. C. R. 100-52-1885. — ⁽²⁰⁶⁾ J. BONGARTZ et A. CLASSEN. Ber. Chem. Gesell. 21-2900-1888. — ⁽²⁰⁷⁾ RICHE. An. Ch. Ph. 4-50-551-1873. — ⁽²⁰⁸⁾ RIEFFEL. C. R. 37-450-1853. — ⁽²⁰⁹⁾ DEVILLE et DEBRAY. An. Ch. Ph. (3)-56-385-1859. — ⁽²¹⁰⁾ RAMMELSBERG. B. Soc. Ch. (1)-1-558-1864. — ⁽²¹¹⁾ MULDER. B. Soc. Ch. (2)-30-476-1873. — ⁽²¹²⁾ WOOD. Répertoire de Chimie appliquée 2-315-1860. — ⁽²¹³⁾ LIPOWITZ. Polyt. J. Dingler 108-376. — ⁽²¹⁴⁾ MALAGUTI. An. Ch. Ph. (2)-64-455-1856. — ⁽²¹⁵⁾ LÆWELL. An. Ch. Ph. (3)-40-50-1854. — ⁽²¹⁶⁾ BERTHOLLET. An. Ch. Ph. (1)-9-152-1791. — ⁽²¹⁷⁾ J.-M. HOFFMANN. An. Ch. Ph. (1)-7-242-1790. — ⁽²¹⁸⁾ MULLER. B. Soc. Ch. (2)-16-287-1874. — ⁽²¹⁹⁾ P. HERMANN. Fürberzeitung 44-417-1903. — ⁽²²⁰⁾ HÆFFELIN. B. Soc. Ind.

comme mordants; le *sel pink* (chlorostannate ammonique) est utilisé dans l'impression des toiles peintes.

La *potée d'étain* sert dans la fabrication des émaux; l'*or mussif* (sulfure stannique) est employé pour bronzer le bois, le plâtre, des objets métalliques, etc.

Cours de l'étain. — Les 100 kilogrammes valaient en

	mai 1905	mai 1904	mai 1903
Banka.	366	338	371,50
Detroits.	363,50	336	364
Cornouailles.	355	329	352,50

FLUORURE STANNEUX SnF₂ = 156,5

PRÉPARATION. — On prépare le fluorure stanneux en faisant réagir l'acide fluorhydrique sur l'étain ou sur l'oxyde stanneux jusqu'à saturation de l'acide. Par évaporation à l'abri de l'air, le fluorure stanneux cristallise (Gay-Lussac et Thenard) ⁽²²²⁾.

PROPRIÉTÉS. — C'est un corps blanc, cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques (Marignac) ⁽²²³⁾. Il se combine à l'acide fluorhydrique en excès en donnant un *fluorhydrate de fluorure* (Fremy) ⁽²²⁴⁾ qui cristallise par évaporation de la liqueur et auquel correspondent des fluostannites (Bassett) ⁽²²⁵⁾. L'oxygène le transforme en fluorure basique (Berzélius) ⁽²²⁶⁾.

FLUORURE STANNIQUE SnF₄ = 194,5

PRÉPARATION. — On l'a obtenu, en dissolution colloïdale, se coagulant par la chaleur, en faisant réagir l'acide fluorhydrique sur l'oxyde stannique (Richard Wagner) ⁽²²⁷⁾.

Récemment, il a été obtenu à l'état solide en chauffant, dans des appareils appropriés, un mélange d'acide fluorhydrique et de chlorure stannique (Otto Ruff et Plato) ⁽²²⁸⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le fluorure stannique est une masse cristalline, de densité 4,780, se sublimant à 750°.

Il se combine avec un grand nombre de fluorures, en donnant des fluostannates isomorphes avec les fluosilicates (Marignac) ⁽²²⁹⁾.

Il forme avec le fluorure de silicium un composé de formule SiF₄Sn, cristallisant en longs prismes, facilement décomposable par l'eau avec production de silicate stanneux (Berzélius).

Combinaisons de l'étain avec le chlore. — Le chlore et l'étain s'unissent directement en donnant naissance, suivant les conditions, à

de Mulhouse, n° 136, 1856. — ⁽²²²⁾ GAY-LUSSAC et THENARD. Mém. Ph. Arcueil 2-317-1899. — ⁽²²³⁾ MARIGNAC. An. Min. (5)-12-20-1857. — ⁽²²⁴⁾ FREMY. An. Ch. Ph. (3)-47-37-1836. — ⁽²²⁵⁾ BASSETT. Chem. N. 53-172-1886. — ⁽²²⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 1-34-1824. — ⁽²²⁷⁾ RICHARD WAGNER. Ber. Chem. Gesell. 17-893-1884. — ⁽²²⁸⁾ OTTO

un chlorure SnCl^3 et à un chlorure SnCl^4 . A ces chlorures répondent des hydrates et des chlorhydrates de chlorures.

CHLORURE STANNEUX $\text{SnCl}^3 = 189,40$ (Sn : 62,57; Cl : 37,43)

Préparation. — On obtient le chlorure stanneux : 1° par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'étain; 2° en chauffant le chlorure hydraté dans un courant d'acide chlorhydrique; 3° en soumettant à la distillation un mélange de chlorure mercurique et d'étain en excès.

Propriétés physiques. — Le chlorure stanneux est en masses blanches, à cassure vitreuse, solubles dans l'eau. Il bout à $617^{\circ}\text{--}628^{\circ}$ ⁽²⁵⁰⁾; à $604^{\circ},5\text{--}607^{\circ},7$ ⁽²⁵¹⁾. Sa chaleur spécifique, de 20° à 99° , est de 0,10162 ⁽²⁵²⁾.

De nombreuses recherches ont établi que la densité de vapeur du chlorure stanneux ^(251 et 253--259) était toujours plus grande que la densité théorique et qu'elle allait en diminuant avec l'élévation de la température. La densité théorique étant 6,55, on a trouvé, par exemple ⁽²⁵⁸⁾ :

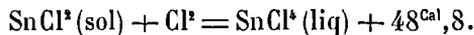
Température. . .	659 ⁰	699 ⁰	790 ⁰	1115 ⁰
Densité.	8,55	8,48	7,7	7,08

On conclut de ces faits que la vapeur de chlorure stanneux contient des molécules Sn^2Cl^4 qui se dédoublent en SnCl^3 par l'élévation de la température.

D'autre part, d'après Castoro, la grandeur moléculaire du chlorure stanneux, déterminée par cryoscopie, correspond à la formule SnCl^2 ⁽²⁵⁹⁾.

Propriétés chimiques. — Au point d'ébullition, le chlorure stanneux éprouve une légère décomposition : il se forme du chlorure stannique et il reste un résidu dégageant de l'hydrogène sous l'influence de l'acide chlorhydrique ⁽²⁴⁰⁻⁻²⁴¹⁾.

Il se combine au chlore. On a :



Avec le brome et l'iode il donne également des produits d'addition : SnCl^3Br^2 , SnCl^3I^2 ; mais il y a en même temps formation de produits de substitution (Ladenburg) ⁽²⁴²⁾.

L'oxygène transforme le chlorure stanneux en oxychlorure stannique (Berthelot) ⁽²⁴³⁾. Par calcination dans l'oxygène, il fournit du chlorure et de l'oxyde stanniques (Schulze) ⁽²⁴⁴⁾.

Les mêmes produits s'obtiennent en chauffant le chlorure stanneux

RUFF et WILHELM PLATO. Ber. Chem. Gesell. **37**-673-1904. — ⁽²²⁹⁾ MARGNAC. C. R. **46**-854-1858. — ⁽²⁵⁰⁾ TH. CARNELLEY et CARLETON WILLIAMS. J. Chem. Soc. **35**-563-1879. — ⁽²⁵¹⁾ H. BILTZ et V. MEYER. Ber. Chem. Gesell. **21**-22-1888. — ⁽²⁵²⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-**1**-129-1841. — ^(252 a) REGNAULT. An. Ch. Ph. (5)-**9**-349-1843. — ⁽²⁵³⁾ V. et C. MEYER. Ber. Chem. Gesell. **12**-609-1142-1185-1292-1879. — ⁽²⁵⁴⁾ RIETH. Jahresb. 73-1870. — ⁽²⁵⁵⁾ V. MEYER et H. ZÜBLIN. Ber. Chem. Gesell. **13**-814-1880. — ⁽²⁵⁶⁾ CARNELLEY. Ber. Chem. Gesell. **12**-1836-1879. — ⁽²⁵⁸⁾ V. MEYER et H. BILTZ. Z.-ph. Chem. **2**-184-1888. — ⁽²⁵⁹⁾ CASTORO. Gazzet. ch. ital. **28**-(2)-317-1898. — ⁽²⁴⁰⁾ J. DAVY. J. Chem. Ph. Schweig. **10**-321-1814. — ⁽²⁴¹⁾ A. VOGEL. J. Chem. Ph. Schweig. **21**-66-1817. — ⁽²⁴²⁾ LADENBURG. Ber. Chem. Gesell. **3**-553-1870. — ⁽²⁴³⁾ BERTHELOT. An. Ch. Ph. (5)-**15**-200-1878. — ⁽²⁴⁴⁾ SCHULZE. J. prakt. Chem.

avec de l'azotate de potassium, du chlorate de potassium ou de l'oxyde mercurique.

Il s'unit directement à l'ammoniac avec formation d'un composé de formule : $\text{Sn Cl}^2, \text{Az II}^3$ ⁽²⁴⁵⁾.

Par évaporation de la solution aqueuse du chlorure stanneux, on obtient un hydrate $\text{Sn Cl}^2, 2 \text{H}^2 \text{O}$, qui porte, dans le commerce, le nom de *sel d'étain*. On a signalé deux autres hydrates : l'un à quatre molécules, l'autre à une molécule d'eau. Le premier a été obtenu en dissolvant de l'oxyde stanneux dans du tétrachlorure d'étain ⁽²⁴⁶⁾ $2 \text{SnO} + \text{SnCl}^4 = \text{SnO}^2 + \text{SnCl}^2$. On obtient ainsi un liquide épais qui, refroidi à 0°, donne des cristaux fusibles à 50°. L'existence de cet hydrate est bien douteuse. Le point de fusion donné est en effet plus élevé que le point de fusion du chlorure bihydraté et Gerlach n'a pu le reproduire ⁽²⁴⁷⁾.

L'hydrate à une molécule d'eau a été obtenu par Ditte en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur les cristaux du chlorure bihydraté ⁽²⁴⁸⁾.

CHLORURE STANNEUX BIHYDRATÉ $\text{SnCl}^2, 2 \text{H}^2 \text{O}$

Préparation. — On prépare industriellement le *sel d'étain* en attaquant de l'étain (une partie) par de l'acide chlorhydrique ordinaire (2 parties). Il se dégage de l'hydrogène. On peut activer la réaction par l'addition d'un peu d'acide azotique. Quand la dissolution marque 45° Baumé, on chauffe vers 70°; quand elle marque 75° à 78° Baumé, on abandonne à cristallisation.

On fait sécher les cristaux à l'abri du soleil. Sans cette précaution le produit se recouvrirait d'une couche d'oxychlorure insoluble ⁽²⁴⁹⁻²⁵²⁾.

Propriétés physiques. — Le chlorure stanneux hydraté cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, incolores (Marignac) ⁽²⁵³⁾.

Lorsque la cristallisation a lieu en présence d'un peu d'oxyde stanneux les prismes sont très allongés et soyeux. C'est sous cette forme que le commerce livre le chlorure stanneux. Il est quelquefois en lamelles feuilletées.

Il fond de 37°,7 à 40°,5 ⁽²⁵⁰⁾. Sa densité à 15°,5 est de 2,710 (Clarke) ^(250 et 254). Le chlorure stanneux n'est pas déliquescent. Il perd toute son eau quand on le dessèche sur l'acide sulfurique.

Il est très soluble dans l'eau. 100 parties d'eau dissolvent à 0° 83,9 parties de chlorure stanneux anhydre. La densité de cette solution est de 1,532 (R. Engel) ⁽²⁵⁵⁾. A 15°, 1 litre d'une solution saturée pèse 1827 grammes et renferme 1559 grammes de sel et 494 grammes d'eau

(2)-21-407-1880. — ⁽²⁴⁵⁾ PERSOZ. An. Ch. Ph. (2)-44-515-1830. — ⁽²⁴⁶⁾ SCHEURER-KESTNER. An. Ch. Ph. (3)-58-471-1860. — ⁽²⁴⁷⁾ GERLACH. Jahresb. 272-1867. — ⁽²⁴⁸⁾ DITTE. C. R. 97-42-1888. — ⁽²⁴⁹⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. 58-246-1853. — ⁽²⁵⁰⁾ PENNY. J. Chem. Soc. 4-239-1851; 720-1857. — ⁽²⁵¹⁾ HENRY. Jahresb. 726-1857. — ⁽²⁵²⁾ NÜLLNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 63-120-1847. — ⁽²⁵³⁾ MARIIGNAC. An. Min. (5)-9-5-1856. — ⁽²⁵⁴⁾ F.-W. CLARKE. Jahresb. 43-1877. — ⁽²⁵⁵⁾ R. ENGEL. An. Ch. Ph. (6)-17-338-1889. — ⁽²⁵⁶⁾ MICHEL et KRAFT. An. Ch. Ph. (3)-44-471-1854. — ⁽²⁵⁷⁾ STAN VON LASCZYNSKI. Ber. Chem. Gesell. 27-2286-1894. — ⁽²⁵⁸⁾ GERLACH. Polyt. J. Dingler

(Michel et Kraft) ⁽²⁵⁸⁾. La solubilité augmente donc rapidement avec la température.

Il se dissout dans l'éther et dans l'acétate d'éthyle (Young et Adams) ⁽²⁵⁹⁾ ⁽²⁵⁷⁾.

La densité à 15° des solutions de chlorure stanneux de diverses concentrations a été donnée par Gerlach ⁽²⁵⁸⁾.

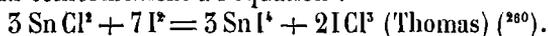
Sn Cl ² , 2 H ² O %	Densités.
10	1,0684
20	1,1442
30	1,2300
40	1,3298
50	1,4451
60	1,5823
70	1,7452
75	1,8599

La dissolution aqueuse du chlorure stanneux a lieu avec un notable abaissement de la température (— 5370^{cal}) ⁽²⁵⁹⁾.

Propriétés chimiques. — Sous l'action de la chaleur, l'hydrate de chlorure stanneux perd de l'eau; il se forme en même temps de l'acide chlorhydrique, du chlorure stannique et il reste une masse blanche, à cassure cristalline, renfermant de l'étain, de l'oxygène et du chlore ⁽²⁴¹⁾.

Le chlore transforme le chlorure stanneux en chlorure stannique. La même transformation s'effectue en présence d'acide chlorhydrique par les agents d'oxydation, tels que le chlorate, le permanganate de potassium, l'acide chromique, etc.

Si à une solution saturée de chlorure stanneux on ajoute de l'iode, il se forme un dépôt orange d'un mélange isomorphe de chlorure et d'iodure stanneux ⁽²⁵⁹⁾. L'iode dissous dans le sulfure de carbone agit sur le chlorure stanneux conformément à l'équation :



En solution étendue le chlorure stanneux se décompose par hydrolyse avec formation d'oxychlorures.

L'oxygène n'agit que lentement sur les solutions très concentrées ou très étendues de chlorure stanneux; il est, au contraire, rapidement absorbé par les solutions de concentration moyenne avec formation de chlorure et d'oxychlorure stanniques. En même temps la liqueur se trouble ^(244 et 261-265). Par un repos prolongé à l'air, la solution s'éclaircit et devient jaune ⁽²⁶⁵⁾. Cette coloration s'explique par l'action du sel stanneux subsistant sur les composés métastanniques qui se forment nécessairement dans ces conditions. Cette action, non encore clairement expliquée, des sels stanneux sur les composés métastanniques est signalée par H. Rose ⁽²⁶⁶⁾.

186-131-1867. — ⁽²⁵⁹⁾ S.-W. YOUNG et MAXWELL ADAMS. *J. Am. Chem. Soc.* **19**-515-1897. — ⁽²⁶⁰⁾ THOMAS. *C. R.* **122**-1539-1896. — ⁽²⁶¹⁾ DITTE. *C. R.* **96**-1792-1883. — ⁽²⁶²⁾ CAPITAINE. *J. Pharm. Ch.* (2)-**25**-549-1859. — ⁽²⁶³⁾ LÖWENTHAL. *J. prakt. Chem.* **79**-473-1860. — ⁽²⁶⁴⁾ SCHEURER-KESTNER. *C. R.* **52**-531-1861. — ⁽²⁶⁵⁾ FISCHER. *J. Chem. Ph. Schweiz.* **12**-222-

L'action du soufre est de même ordre que celle de l'oxygène. Par ébullition de la solution du chlorure stanneux avec du soufre, il se forme du tétrachlorure d'étain et du sulfure stanneux. S'il y a assez d'acide chlorhydrique en présence, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et du protochlorure se reforme; tout l'étain finit par passer au maximum ⁽²⁶⁷⁾.

Le protoxyde d'azote est sans action sur les solutions de chlorure stanneux; il en est de même du bioxyde d'azote en l'absence de l'oxygène de l'air (Divers et Tamemasa-Illago) ⁽¹⁴³⁾.

L'acide azotique étendu ne réagit pas sur le chlorure stanneux; lorsqu'il est plus concentré il l'oxyde en tétrachlorure d'étain et oxyde stannique ^(246 et 268).

L'acide azotique, en présence d'acide chlorhydrique et quand les liqueurs sont assez concentrées, donne de l'hydroxylamine à froid et de l'ammoniaque à 100°. A cette température, en effet, le chlorure stanneux réduit l'hydroxylamine en ammoniaque; il réduit aussi l'acide azoteux en protoxyde d'azote ⁽²⁶⁹⁾. L'hydroxylamine et l'ammoniaque ne prennent naissance par réduction de l'acide azotique qu'en présence d'acide chlorhydrique et dans des conditions de concentration telles que ces deux acides puissent réagir l'un sur l'autre; c'est donc sur les produits de décomposition de l'acide azotique par l'acide chlorhydrique, que réagit le chlorure stanneux pour donner l'hydroxylamine (Fedorow) ^(143 et 273).

Le chlorure stanneux est un puissant agent de réduction: dans ces réactions, il se transforme en chlorure stannique. Il réduit le sublimé corrosif en calomel et ultérieurement en mercure; le chlorure cuivrique en chlorure cuivreux; le chlorure ferrique en chlorure ferreux; l'acide sulfureux, en solution chlorhydrique, en hydrogène sulfuré ⁽²⁷⁰⁻²⁷⁴⁾; l'acide arsénique en acide arsénieux ⁽²⁷⁵⁾; l'acide arsénieux en liqueur fortement chlorhydrique, c'est-à-dire le chlorure d'arsenic, en arsenic métallique ⁽²⁷⁶⁾; les sels d'argent à l'état métallique; les sels d'or à l'état métallique avec formation de *pourpre de Cassius* ⁽²⁷⁷⁻²⁸¹⁾.

Les quantités de chaleur dégagées dans plusieurs de ces phénomènes de réduction ont été mesurées par Thomsen ⁽²⁸²⁾.

Une dissolution de chlorure stanneux dans la potasse, ou dans le carbonate de sodium en présence d'un tartrate, réduit le tartrate cupropotassique en oxyde cuivreux, les sels de bismuth en sous-oxyde ou bismuth métallique ⁽²⁸³⁻²⁸⁴⁻²⁸⁵⁾.

1814. — ⁽²⁶⁶⁾ H. ROSE. Analyse chimique 1-255-1859. — ⁽²⁶⁷⁾ G. VORTMANN et C. PADBERG. Ber. Chem. Gesell. 22-2642-1889. — ⁽²⁶⁸⁾ MAUMENÉ. An. Ch. Ph. (4)-3-545-1864. — ⁽²⁶⁹⁾ O. DUNREICHER. Monatsh. Chem. 1-724-1880. — ⁽²⁷⁰⁾ HERRING. An. Chem. Pharm. Lieb. 29-90-1859. — ⁽²⁷¹⁾ GIRARDIN. An. Ch. Ph. (2)-61-286-1856. — ⁽²⁷²⁾ ORDWAY. Am. J. Sc. (2)-23-220-1857. — ⁽²⁷³⁾ FEDOROW. Jahresb. 912-1869. — ⁽²⁷⁴⁾ THIERRY. Mém. Ac. Sc. et Arts de Caen, 1843. — ⁽²⁷⁵⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 120-47-1861. — ⁽²⁷⁶⁾ BETTENDORFF. Z. für Chem. 5-492-1869. — ⁽²⁷⁷⁾ DEBRAY. C. R. 75-1025-1879. — ⁽²⁷⁸⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (2)-49-596-1832. — ⁽²⁷⁹⁾ MARGADIEU. An. Ch. Ph. (2)-34-147-1827. — ⁽²⁸⁰⁾ OBERKAMPF. An. Ch. Ph. (1)-80-159-1811. — ⁽²⁸¹⁾ PELLETIER. An. Ch. Ph. (1)-12-256-1792. — ⁽²⁸²⁾ THOMSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 151-194-1874. — ⁽²⁸³⁾ LENSSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. 114-115-1860. — ⁽²⁸⁴⁾ YOUNG. Chem. Centr. Bl. (5)-9-816-1701. — ⁽²⁸⁵⁾ NOYÉS. Z. ph. Chem. 16-546-1895. — ⁽²⁸⁶⁾ NOYÉS. 7.

ACIDE CHLOROSTANNEUX $\text{SnCl}^2, \text{HCl}, 5\text{H}^2\text{O}$

Lorsqu'on traite une solution saturée de chlorure stanneux par des quantités successivement croissantes d'acide chlorhydrique gazeux, il y a d'abord précipitation de ce sel. Deux molécules d'acide chlorhydrique, soit 2 ions chlore, précipitent une molécule de chlorure stanneux SnCl^2 . Puis la solubilité augmente rapidement. Si, la saturation à 0° étant obtenue, on refroidit le liquide à -40° , on obtient des cristaux d'acide chlorostanneux ou chlorhydrate de chlorure stanneux, de composition $\text{SnCl}^2\text{HCl}, 5\text{H}^2\text{O}$, fusibles entre -27° et -28° (R. Engel) ⁽²³⁵⁾.

A cet acide correspondent les chlorostannites de formule SnCl^2M .

Les chlorostannites de formule SnCl^2M^2 ⁽²³⁶⁾ répondent à un acide chlorostanneux SnCl^2H^2 encore inconnu.

D'après Richardson les chlorostannites de composition SnCl^2M^2 décrits par Poggiale ⁽²⁰⁰⁾ n'existeraient pas ⁽²⁹¹⁾.

Chlorure stanneux ammoniacal $\text{SnCl}^2, \text{AzH}^3$. — Le chlorure stanneux anhydre n'absorbe l'ammoniac qu'à chaud; la combinaison a lieu avec formation du composé $\text{SnCl}^2, \text{AzH}^3$ (Persoz) ⁽²³⁵⁾.

CHLORURE STANNIQUE $\text{SnCl}^4 = 260,3$ (Sn : 45,53; Cl : 54,47)

Historique. — Le chlorure stannique paraît avoir été découvert en 1605 par Libavius, en distillant une partie d'amalgame d'étain avec 4 parties de sublimé corrosif ⁽²⁹⁴⁾.

Préparation. — 1° On prépare le chlorure stannique (*liqueur fumante de Libavius*) en dirigeant un courant de chlore sec au-dessus d'une couche d'étain en fusion placée dans une cornue tubulée et munie d'un récipient. L'étain brûle et le chlorure stannique se condense dans le récipient ^(110 et 295).

2° La chlorhydrine sulfurique réagit sur l'étain en donnant du tétrachlorure ⁽¹⁵²⁾. On peut donc préparer ce corps en attaquant l'étain par l'acide chlorhydrique en présence d'acide sulfurique fumant. Le chlorure de sulfuryle attaque à peine l'étain ⁽²⁹⁶⁻²⁹⁷⁾.

3° On distille un mélange de sulfate stannique et de sel marin ⁽²⁹⁸⁾.

4° On a proposé de faire réagir à chaud et dans diverses conditions le chlorure de magnésium sur les oxydes stanniques ⁽²⁹⁹⁻³⁰⁰⁾.

5° Il se forme encore du chlorure stannique par l'action du perchlorure

ph. Chem. **21**-16-1896. — ⁽²⁸⁷⁾ GERLACH. B. Soc. Ch. (2)-**9**-248-1868. — ⁽²⁸⁸⁾ BERTHOULET. An. Ch. Ph. (1)-**9**-152-1791. — ⁽²⁸⁹⁾ MARIIGNAC. An. Min. **15**-221-1859. — ⁽²⁹⁰⁾ POGGIALE. C. R. **20**-1180-1845. — ⁽²⁹¹⁾ RICHARDSON. J. Am. Chem. **14**-89-1892. — ⁽²⁹²⁾ IRA REMSEN. Jahresb. **525**-1892. — ⁽²⁹³⁾ KOPP. Histoire de la Chimie **4**-150. — ⁽²⁹⁴⁾ LORENZ. Z. anorg. Chem. **10**-44-1895. — ⁽²⁹⁵⁾ K. HEUMANN et P. KÜCHLIN. Ber. Chem. Gesell. **15**-419-1882. — ⁽²⁹⁶⁾ K. HEUMANN et P. KÜCHLIN. Ber. Chem. Gesell. **15**-1737-1882. — ⁽²⁹⁷⁾ J.-V. KRASKOWITZ. An. Ph. Chem. Pogg. **35**-518-1855. — ⁽²⁹⁸⁾ CZIMATIS. Patente allemande **31**-550-1884. — ⁽²⁹⁹⁾ FR. MAILLY. Patente alle-

de phosphore sur l'étain ⁽³⁰¹⁾; en chauffant du chlorure stanneux avec du soufre ⁽²⁸⁷⁾ d'après l'équation : $2 \text{SnCl}^2 + \text{S} = \text{Sn S} + \text{Sn Cl}^4$; en faisant agir au rouge le tétrachlorure de carbone sur l'oxyde stannique ⁽³⁰²⁻³⁰⁵⁾.

Purification. — Le chlorure stannique obtenu par l'action du chlore sur l'étain est saturé de chlore. On le purifie en le redistillant sur de l'étain.

Propriétés physiques. — Le chlorure stannique est un liquide incolore, répandant à l'air d'épaisses fumées blanches.

Il bout à $113^{\circ},89$ à 760^{mm} (Thorpe) ⁽³⁰⁴⁻³⁰⁹⁾.

Il se solidifie à -35° en petits cristaux blancs. A basse température, il absorbe beaucoup de chlore; le point de solidification est alors abaissé ⁽³¹⁰⁾.

$D_0 = 2,228$ (Thorpe) ⁽³⁰⁴⁾; $D_0 = 2,2267$ (Pierre) ⁽³⁰⁶⁾; $D_{15} = 2,234$ (Gerlach) ⁽³¹¹⁾; $D_{20} = 2,2328$ ⁽³⁰⁴⁾.

La densité théorique de la vapeur de chlorure stannique est 9,04. Le nombre trouvé par Dumas est 9,18 ⁽³⁰⁵⁾.

La dilatation du chlorure stannique peut se calculer d'après la formule : $v = 1 + 0,0011328 t + 0,00000091171 t^2 + 0,0000000075798 t^3$ de -19° à $+112^{\circ},6$ ^(304 et 306).

Son indice de réfraction pour les lignes de l'hydrogène, à 20° , est pour $\text{H}\alpha$: 1,5070; pour $\text{H}\beta$: 1,5225; pour $\text{H}\gamma$: 1,5318 ⁽³¹²⁾.

Sa chaleur spécifique entre 0° et 20° est de 0,1476 ⁽²⁵³⁾; la chaleur spécifique de la vapeur, mesurée sous pression constante entre 149° et 274° , est de 0,0959 ⁽³¹³⁾.

Chaleur de vaporisation : $29^{\text{cal}},25$; $30^{\text{cal}},5$ (Andrews) ⁽³⁰⁷⁾.

Le tétrachlorure d'étain est soluble dans le chloroforme.

Ce n'est pas un électrolyte ⁽³¹⁴⁾. Il dissout le chlore, le brome, l'iode qui, plus soluble à chaud, cristallise par le refroidissement de sa solution le soufre, le phosphore blanc. Il ne dissout pas le silicium, le tellure, l'antimoine, le bismuth, les oxydes ou chlorures métalliques, le pentahydrate de chlorure stannique, les chlorosels d'étain, le pentasulphhydrate de chlorure stannique $\text{Sn Cl}^4, 5 \text{H}^2 \text{S}$ ^(308, 315).

Propriétés chimiques. — Le chlorure stannique distille sans altération; il est soluble dans l'eau. Au rouge, la vapeur d'eau le décompose en acide chlorhydrique et oxyde stannique cristallisé.

Le tétrachlorure d'étain attaque lentement le mercure qui se recouvre d'une pellicule de calomel et de chlorure stanneux (Dumas) ⁽³⁰⁵⁾.

Il absorbe l'hydrogène sulfuré à froid en donnant une petite quantité

mande. — ⁽³⁰¹⁾ GOLDSCHMIDT. Chem. Centr. Bl. (3)-12-492-1881. — ⁽³⁰²⁾ CH. WATTS et A. BELL. J. Chem. Soc. 33-442-1878. — ⁽³⁰³⁾ BRONNER. Jahresh. 1024-1875. — ⁽³⁰⁴⁾ THORPE. J. Chem. Soc. 37-551-1880. — ⁽³⁰⁵⁾ DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-33-385-1826. — ⁽³⁰⁶⁾ PIERRE. An. Ch. Ph. (3)-19-193-1880. — ⁽³⁰⁷⁾ ANDREWS. J. Chem. Soc. 1-27-1847. — ⁽³⁰⁸⁾ COLDRIDGE. Chem. Centr. Bl. (4)-2-(1)-953-1890. — ⁽³⁰⁹⁾ LEWIS A. YOUTZ. Z. anorg. Chem. 35-55-1903. — ⁽³¹⁰⁾ BESSON. C. R. 109-940-1889. — ⁽³¹¹⁾ GERLACH. Jahresh. 237-1865. — ⁽³¹²⁾ HAAGEN. An. Ph. Chem. Pogg. 131-117-1867. — ⁽³¹³⁾ REGNAULT. Relation des expériences pour déterminer les données nécessaires au calcul des machines à feu. 2-205-1862. — ⁽³¹⁴⁾ WALDEN. Z. anorg. Chem. 25-218-1900. — ⁽³¹⁵⁾ GERARDIN. C. R. 51-1097-1860. — ⁽³¹⁷⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 24-539-1852. — ⁽³¹⁸⁾ H. FRIEDRICH. Ber. Chem. Gesell. 26-1456-1893. — ⁽³¹⁹⁾ GAY-LUSSAC.

de sulphydrate $\text{SnCl}^4, 5\text{H}^2\text{S}$, correspondant à l'hydrate $\text{SnCl}^4, 5\text{H}^2\text{O}$ ⁽³⁰⁸⁾. A chaud, il y a décomposition avec formation d'acide chlorhydrique et de sulfure stannique ⁽³¹⁷⁾. D'après Dumas, le sulfure stannique formerait avec le chlorure stannique le composé : $(\text{SnS}^2, 2\text{SnCl}^4)$ ⁽³⁸³⁾.

L'acide sulfurique est sans action ; il décompose les chlorostannates et en dégage le chlorure stannique (Friedrich) ⁽³¹⁸⁾. Le chlorure stannique se combine à l'anhydride sulfurique.

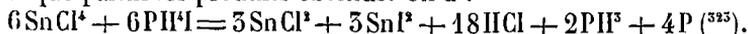
L'acide azotique décompose le chlorure stannique à chaud ; il se forme du chlore, du bioxyde d'azote et de l'oxyde stannique (Gay-Lussac) ⁽³¹⁹⁾.

Le chlorure stannique absorbe le bioxyde d'azote d'après Kuhlmann ⁽³²⁰⁾ ; le peroxyde d'azote seulement, d'après Weber ⁽³²¹⁾. Il se forme un composé jaune déliquescent, de formule $\text{SnCl}^4, \text{Az}^2\text{O}^5$ (Voy. p. 627). En dirigeant du peroxyde d'azote sur du chlorure stannique en solution dans le chloroforme, Thomas a obtenu un précipité blanc cristallin de composition : $\text{SnOCl}^2, 3\text{SnCl}^4, \text{Az}^2\text{O}^5$ ⁽³²²⁾.

L'iodure de phosphonium réagit vers 100° sur le chlorure stannique d'après l'équation :



Si l'on détermine la réaction vers 290°, on ne trouve plus d'iode stannique parmi les produits obtenus. On a :



L'hydrogène silicié réduit le chlorure stannique au minimum ⁽³²⁴⁾.

Le chlorure stannique s'unit à l'ammoniac et aux amines ⁽³²⁵⁻³²⁷⁾, à l'hydrogène phosphoré, au chlorure d'azotyle ⁽³²⁸⁾, à l'anhydride azoteux, à l'oxychlorure et au perchlorure de phosphore ⁽³²⁹⁾, à l'acide cyanhydrique.

Il réagit sur le sulfure de plomb (Levallois) ⁽³²⁹⁾.

Il se combine également avec les alcools pour donner des composés tels que $\text{SnCl}^4, 2\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ (Ch. Girard et Chapoteaut) ⁽³³⁰⁻³³¹⁾ et avec l'éther : $\text{SnCl}^4(\text{C}^2\text{H}^6\text{O})^2$ ^(330 et 332-333).

En se dissolvant dans l'eau, le chlorure stannique dégage de la chaleur (Thomsen) ⁽³³⁴⁾ : $\text{SnCl}^4 + 500\text{H}^2\text{O} = 29\,920^{\text{cal}}$.

Le chlorure stannique forme avec l'eau plusieurs combinaisons :

a) *Un trihydrate* : $\text{SnCl}^4, 3\text{H}^2\text{O}$. — 1° On l'obtient, souvent en beaux cristaux rhomboédriques, en laissant le chlorure stannique absorber la vapeur d'eau lentement, dans un flacon incomplètement bouché, par exemple (Casselmann) ⁽³³⁵⁾.

2° En ajoutant peu à peu une ou deux molécules d'eau à une molécule de chlorure stannique, il se forme toujours du trihydrate qui, insoluble

AN. CH. PH. (2)-1-40-1816. — ⁽³²⁰⁾ KUHLMANN. AN. CH. PH. (3)-2-118-1841. — ⁽³²¹⁾ WEBER. J. PRAKT. CHEM. (2)-26-121-1882. — ⁽³²²⁾ THOMAS. C. R. 122-32-1896. — ⁽³²³⁾ ERNESTIN ET PETER FIREMAN. AM. CHEM. J. 30-116-1903. — ⁽³²⁴⁾ MAHN. JAHRESB. 248-1869. — ⁽³²⁵⁾ SLAGLE. CHEM. CENTR. BL. (5)-4-1044-1898. — ⁽³²⁶⁾ COOK. CHEM. CENTR. BL. (5)-7-281-1900. — ⁽³²⁷⁾ G. RICHARDSON ET W. ADAMS. CHEM. CENTR. BL. (5)-7-282-1900. — ⁽³²⁸⁾ HAMPE. AN. CHEM. PHARM. LIEB. 126-43-1863. — ⁽³²⁹⁾ LEVALLOIS. C. R. 96-1666-1883. — ⁽³³⁰⁾ CH. GIRARD ET CHAPOTEAUT. C. R. 64-1252-1867. — ⁽³³¹⁾ BAUER ET KLEIN. AN. CHEM. PHARM. LIEB. 147-240-1868.

dans le chlorure stannique, ne tarde pas à cristalliser. Dans cette réaction, on observe que la partie aqueuse est plus dense que le chlorure stannique non attaqué; il y a donc une contraction considérable. Une solution renfermant 70 pour 100 de chlorure stannique a pour densité 1,973 et occupe les 82 centièmes seulement de la somme des volumes de l'eau et du chlorure stannique.

Ces cristaux fondent à 80° ^(311 et 356).

b) *Un tétrahydrate* : $\text{SnCl}^4, 4\text{H}^2\text{O}$. — Ce composé s'obtient directement par addition de $\frac{4}{1}$ molécules d'eau à une molécule de chlorure stannique ^(311 et 357).

c) *Un pentahydrate* : $\text{SnCl}^4, 5\text{H}^2\text{O}$. — Toute solution aqueuse de chlorure stannique donne, par évaporation à la température ordinaire, des cristaux de pentahydrate. C'est l'hydrate ordinaire, connu anciennement sous le nom d'*oxymuriate d'étain* ^(311, 352, 358).

d) *Un octohydrate* : $\text{SnCl}^4, 8\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient, en cristaux volumineux incolores, en évaporant une solution de chlorure stannique à très basse température (Gerlach) ⁽³¹¹⁾.

Dans les mêmes conditions, on aurait obtenu un hydrate à 9 molécules d'eau ⁽³⁵⁹⁾; il n'a pas été observé à nouveau.

Tous ces hydrates, dans le vide sec, perdent de l'eau et laissent un résidu répondant à la composition $\text{SnCl}^4, 2\text{H}^2\text{O}$ (Levallois) ⁽³²²⁾.

Les limites d'existence de ces hydrates, suivant les variations de la température, ont été étudiées par Meyerhoffer ⁽³⁵⁷⁾. Elles sont respectivement :

Hydrates . . .	$\text{Sn Cl}^4 +$	$8\text{H}^2\text{O}$	$5\text{H}^2\text{O}$	$4\text{H}^2\text{O}$	$3\text{H}^2\text{O}$
Température. .		19°	56°	63°	85°

En présence d'une solution saturée de chlorure stannique, chaque hydrate est stable entre deux de ces températures. En outre, le trihydrate, en contact avec du chlorure stannique saturé d'eau, est stable de -35° à $+85^{\circ}$. A cette température, le trihydrate, soit seul, soit en présence d'une de ses deux solutions saturées, forme deux couches non miscibles dont l'une est de l'eau saturée de chlorure stannique, l'autre du chlorure stannique saturé d'eau. A température plus élevée, il y a miscibilité complète.

PENTAHYDRATE DE CHLORURE STANNIQUE

Préparation. — On l'obtient en solution : 1° En dirigeant un courant de chlore dans une solution de chlorure stanneux (Rose) ⁽³⁴⁰⁾. En industrie, on utilise les eaux mères de la préparation de ce sel.

2° En ajoutant à une solution chlorhydrique de chlorure stanneux du

— ⁽³³²⁾ LEWY. An. Ch. Ph. (3)-16-303-1846. — ⁽³³³⁾ FRIEDEL et CRAFTS. B. Soc. Ch. (2)-14-98-1870. — ⁽³³⁴⁾ THOMSEN. Ber. Chem. Gesell. 6-710-1873. — ⁽³³⁵⁾ CASSELMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 83-257-1852. — ⁽³³⁶⁾ SCHEERER. J. prakt. Chem. (2)-3-472-1871. — ⁽³³⁷⁾ MEYERHOFFER. B. Soc. Ch. (3)-6-85-1891. — ⁽³³⁸⁾ ADET. An. Ch. Ph. (1)-4-10-1789. — ⁽³³⁹⁾ NÖLLNER.

chlorate de potassium ou de l'acide azotique. La réaction est terminée quand la liqueur primitivement grisâtre devient subitement jaune. Lorsque la liqueur marque 70° Baumé, on abandonne à cristallisation. S'il y a excès de chlore, on ajoute un peu de chlorure stanneux⁽³⁴²⁻³⁴⁴⁾.

3° Par l'action de l'eau sur le chlorure stannique anhydre.

4° Par électrolyse d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique en se servant de charbon comme électrode négative et d'étain comme électrode positive⁽³⁴⁵⁾.

Propriétés physiques. — Le pentahydrate de chlorure stannique est en cristaux blancs monocliniques, opaques, fusibles dans leur eau de cristallisation vers 60°, déliquescents.

SnCl ⁴ 5H ² O %	Densités des solutions aqueuses ⁽³⁴¹⁾ . Densités.
10	1,0595
20	1,1256
30	1,1947
40	1,2755
50	1,5661
55	1,4154
60	1,4684
70	1,5873
75	1,6543
80	1,7271
90	1,8067
95	1,9881

Propriétés chimiques. — L'étain à froid, le cuivre à l'ébullition, réduisent les solutions de chlorure stannique à l'état de chlorure stanneux. Avec le cuivre, il y a ultérieurement réduction à l'état métallique (Reinsch)⁽³⁴⁶⁾.

L'oxyde stanneux le réduit également en se transformant en oxyde stannique (Scheurer-Kestner)⁽²⁴⁶⁾.

Si l'on soumet à la distillation une solution concentrée de chlorure stannique, il passe un peu d'acide chlorhydrique, du chlorure stannique, et il reste dans la cornue un faible résidu d'oxyde stannique (Frémy)⁽³⁴⁷⁻³⁴⁸⁾.

Lorsque les solutions sont très diluées, l'hydrolyse est plus complète. De l'acide chlorhydrique passe à la distillation avec l'eau et très peu de chlorure. La majeure partie de l'étain reste dans la cornue à l'état d'hydrate métastannique^(338, 349-350).

La décomposition du chlorure stannique par l'eau, en liqueur étendue, a lieu déjà à froid⁽³⁵¹⁾ et alors les sulfates alcalins précipitent la solution⁽³⁵²⁾. Cette décomposition est complexe, car l'acide stannique, l'un

Jahresb. 258-1865. — ⁽³⁴⁰⁾ H. ROSE. *An. Ph. Chem. Pogg.* 75-4-1848. — ⁽³⁴²⁾ BRONNER. *Polyl. J. Dingler* 209-77-1873. — ⁽³⁴³⁾ RÖSCHER. *B. Soc. Ch.* (2)-9-244-1868. — ⁽³⁴⁴⁾ BÉRARD. *An. Ch. Ph.* (1)-68-79-1808. — ⁽³⁴⁵⁾ RENÉ TAMINI. *Patente allemande* 55 220-1885. — ⁽³⁴⁶⁾ REINSCH. *J. prakt. Chem.* (1)-24-248-1841. — ⁽³⁴⁷⁾ FRÉMY. *An. Ch. Ph.* (5)-23-398-1848. — ⁽³⁴⁸⁾ DITTE. *An. Ch. Ph.* (5)-27-145-1882. — ⁽³⁴⁹⁾ H. ROSE. *An. Ph. Chem. Pogg.* 105-564-1858. — ⁽³⁵⁰⁾ H. ROSE.

des produits de l'hydrolyse se polymérise en acide métastannique. Cette réaction a pu être étudiée par les changements de conductibilité électrique dans les solutions diluées de chlorure stannique. Avant le commencement de l'hydrolyse, la conductibilité est à peine mesurable. L'hydrolyse est lente; elle diminue avec l'élévation de la température⁽³⁵⁵⁻³⁵⁶⁾. (Kohlrausch) (Kohlrausch et Holborn).

ACIDE CHLOROSTANNIQUE $\text{SnCl}^4, 2\text{HCl}, 6\text{H}^2\text{O}$

L'acide chlorostannique $\text{SnCl}^6\text{H}^2, 6\text{H}^2\text{O}$, ou chlorhydrate de chlorure stannique, a été obtenu par R. Engel⁽³⁵⁷⁾ en faisant réagir l'acide chlorhydrique sec sur le pentahydrate de chlorure stannique également sec. Tout l'hydrate solide se liquéfie. Le liquide refroidi à zéro se prend en une masse cristalline, formée de minces feuillets, qu'on essore pour en séparer l'eau mère.

Ces cristaux fondent à 20° (Engel)⁽³⁵⁷⁾, à $19^\circ, 2$ (Seubert)⁽³⁵⁸⁾.

A l'acide chlorostannique répondent des chlorostannates métalliques et des chlorostannates d'ammoniums substitués⁽³⁵⁹⁻³⁶⁶⁾. Il y a lieu d'indiquer, pour éviter toute confusion, qu'on a donné aussi le nom d'acide chlorostannique à une chlorhydrine de l'acide stannique : $[\text{SnO}(\text{OH})\text{Cl}]$.

Chlorure stannique ammoniacal $\text{SnCl}^4, 2\text{AzH}^3$. — Le chlorure stannique absorbe le gaz ammoniac en donnant une poudre blanche qu'on peut sublimer dans un courant d'hydrogène (Davy, H. Rose)⁽⁶⁰⁰⁻⁶¹⁰⁾. Le composé sublimé répond à la formule $\text{SnCl}^4, 2\text{AzH}^3$. Il est soluble dans l'eau. Par évaporation dans le vide, sa solution laisse déposer un précipité cristallin qu'on peut sublimer à nouveau. En abandonnant à elle-même cette solution ou en la chauffant, il se forme un précipité gélatineux. L'acide chlorhydrique transforme ce composé en chlorostannate ammonique $\text{SnCl}^6(\text{AzH}^3)^2$ (Déhérain)⁽⁶¹¹⁾.

— $\text{SnCl}^4, 4\text{AzH}^3$. — D'après Grouvelle⁽⁶¹²⁾ et Persoz⁽²⁴⁵⁾, le produit non sublimé résultant de l'action de l'ammoniaque sur le chlorure stannique aurait pour formule $\text{SnCl}^4, 4\text{AzH}^3$.

Combinaisons de l'étain avec le brome. — L'étain forme avec le brome deux composés, le bromure stanneux SnBr^2 et le bromure

Jahresb. 184-1858. — (352) KOWALEWSKI. Z. anorg. Chem. 23-1-1900. — (353) LÖWENTHAL. J. prakt. Chem. 56-366-1852. — (354) KOHLRAUSCH. Z. ph. Chem. 33-273-1900. — (355) FOSTER. Ph. Review. 9-41-1899. — (356) DITTENBERG et DIEZT. An. Ph. Chem. Wiedm. 68-853-1899. — (357) KOHLRAUSCH et HOLBORN. Leitvermögen der Elektrolyte. Tables 1 et 7. Leipzig, 1898. — (358) R. ENGEL. C. R. 103-213-1 886. — (359) C. SEUBERT. Ber. Chem. Gesell. 20-793-1887. — (360) JACQUELAIN. An. Ch. Ph. (2)-66-130-1837. — (361) BOLLEY. An. Chem. Pharm. Lieb. 39-100-1841. — (362) WILLIAM J. POPE et STANLEY J. PEACHEY. Chem. N. 87-253-1903. — (363) BJÖRFDALH. Z. Kryst. 6-462-1882. — (364) C.-G. COOK. Am. Chem. J. 22-435-1899. — (365) GEORGE M. RICHARDSON et MAXWEL ADAMS. Am. Chem. J. 22-446-1899. — (366) BIRON. J. russ. Ph. Chem. Ges. 36-489-1904. — (367) BALARD. An. Ch. Ph. (2)-32-337-1826. — (368) LÖWIG. An. Ph. Chem. Pogg. 14-485-1828. — (370) RAYMANN et PREIS. An. Chem. Pharm.

stannique SnBr^4 . On connaît un hydrate du premier de ces sels. Au second se rattachent un hydrate et un bromhydrate de brome.

BROMURE STANNEUX $\text{SnBr}^2 = 278,42$ (Sn : 42,56; Br : 57,45)

PRÉPARATION. — Le bromure stanneux s'obtient en faisant agir l'acide bromhydrique gazeux sur l'étain (Balard)⁽⁵⁶⁸⁾ ou en distillant de l'étain avec du bromure mercurieux⁽⁵⁶⁹⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le bromure stanneux constitue une masse grise, de densité $D_{17} = 5,117$, fusible à $245^{\circ},5$ ⁽⁵⁷⁰⁾, bouillant à 695° ou 699° ⁽⁵⁷¹⁾.

Il prend feu au rouge sombre, dans l'oxygène sec, et se dissout dans l'eau avec une absorption de chaleur de 1600 cal. (Berthelot).

HYDRATE DE BROMURE STANNEUX $\text{SnBr}^2, \text{H}^2\text{O}$

PRÉPARATION. — On obtient cet hydrate : par dissolution du bromure stanneux dans l'eau ; par dissolution de l'étain ou de l'oxyde stanneux dans la solution d'acide bromhydrique. En évaporant les solutions concentrées ainsi obtenues et maintenues acides par un excès d'acide bromhydrique, il se dépose de l'hydrate de bromure stanneux cristallisé.

Nicklès a obtenu du bromure stanneux en décomposant par la chaleur la combinaison déliquescence du bromure stannique avec l'éther⁽⁵⁷²⁾.

PROPRIÉTÉS. — L'hydrate de bromure stanneux est en prismes hexagonaux de formule $\text{SnBr}^2, \text{H}^2\text{O}$. L'eau le décompose. Il se combine à divers bromures métalliques, pour donner des bromostannites.

BROMURE STANNIQUE $\text{SnBr}^4 = 438,34$ (Sn : 27,03; Br : 72,97)

Préparation. — Pour préparer le bromure stannique, on fait réagir directement le brome sur l'étain. On verse goutte à goutte un excès de brome sur des fragments d'étain, en chauffant légèrement (55° - 60°) ; on chasse l'excès de brome par la chaleur et l'on distille⁽⁵⁷³⁻⁵⁷⁴⁾.

Personne⁽⁵⁷⁵⁾ l'a obtenu par l'action du brome en solution dans le sulfure de carbone sur l'étain.

Propriétés physiques. — C'est un corps solide, en cristaux nacrés, blanc. Les cristaux jouissent de la double réfraction⁽⁵⁷⁶⁾. Ils sont déliquescents. Le bromure stannique fond à 53° . Sa densité à l'état fondu est : $D_{35} = 3,349$ ⁽⁵⁷⁰⁾. Il bout à 201° (Carnelley) ; à $203,3$ (corrigé) (Raymann et Preis) ; à 201° (Lorenz). Chaleur de fusion : 7,169.

Il se dissout dans l'eau et, à l'état fondu, dissout lui-même l'iode et le soufre.

Propriétés chimiques. — Le bromure stannique n'est que faiblement décomposé au rouge.

Lieb. 223-524-1884. — ⁽⁵⁷¹⁾ CARNELLEY et CARLETON-WILLIAMS. J. Chem. Soc. 33-281-1878. — ⁽⁵⁷²⁾ NICKLÈS. C. R. 52-869-1861. — ⁽⁵⁷³⁾ LORENZ. Z. anorg. Chem. 9-365-1895. — ⁽⁵⁷⁴⁾ CAR-

Chauffé dans l'oxygène sec, au rouge sombre, il dégage du brome, mais sans prendre feu comme le bromure stanneux.

L'acide sulfurique est sans action sur le bromure stannique; l'acide azotique l'attaque vivement en mettant du brome en liberté.

Le bromure stannique absorbe l'ammoniac en donnant une masse blanche qui perd de l'ammoniac à chaud et fournit un sublimé de formule $\text{SnBr}^4, 2\text{AzH}^3$.

Traité par le peroxyde d'azote, il donne une poudre blanche facilement décomposable de formule $\text{SnO}^2, 3\text{SnOBr}^2, \text{Az}^3\text{O}^5$ (Thomas) ⁽³²²⁾.

Il se combine avec l'éther en donnant des prismes déliquescents : $\text{SnBr}^4, \text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$ ⁽³⁷³⁾.

Hydrate de bromure stannique $\text{SnBr}^4, 4\text{H}^2\text{O}$. — Le bromure stannique attire l'humidité de l'air et tombe en déliquescence. Ce liquide, par évaporation sur l'acide sulfurique, fournit des cristaux $\text{SnBr}^4, 4\text{H}^2\text{O}$ ⁽³⁷⁰⁾ (Raymann et Preis).

La solution aqueuse de ce corps s'hydrolyse par dilution, surtout à chaud.

Acide bromostannique $\text{SnBr}^6\text{H}^8, 8\text{H}^2\text{O}$. — Le bromure stannique, traité par une solution concentrée d'acide bromhydrique (94 parties d'acide à 50 pour 100, pour 100 parties de bromure), donne une solution qui, par refroidissement, laisse déposer des cristaux jaunes, hygroscopiques, fumant à l'air, d'acide bromostannique. Ces cristaux renferment 7 ⁽³⁵⁸⁾ ou 8 ⁽³⁷⁰⁾ molécules d'eau de cristallisation.

Bromure stannique ammoniacal $\text{SnBr}^4, 2\text{AzH}^3$. — Sublimé blanc, semblable au composé du chlorure stannique, obtenu, comme lui, par l'union directe des composants (Raymann et Preis) ⁽⁶¹³⁾.

Chlorobromures d'étain. — Le brome se combine directement au chlorure stanneux en donnant un produit liquide, qui, d'après sa préparation, répond à la composition SnCl^2Br^2 . Mais il se dédouble à l'ébullition. Le premier produit qui passe à la distillation renferme SnCl^2Br ; le dernier SnClBr^3 (Ladenburg) ⁽³⁷⁸⁾.

Le composé SnClBr^3 est un liquide fumant à l'air, décomposable par l'eau. Il dissout le tétrabromure d'étain. En opérant cette dissolution à chaud, le tétrabromure s'en sépare, par refroidissement, en cristaux volumineux ⁽³⁷⁰⁾.

IODURE STANNEUX $\text{SnI}^2 = 37,20$ (Sn : 51,84; I : 68,16)

Préparation. — L'iodure stanneux s'obtient : 1° en faisant réagir à chaud sur l'étain une dissolution d'acide iodhydrique; 2° en chauffant, au sein de l'eau, un excès d'étain avec de l'iode; 3° en précipitant le

NELLY et O'SCHEA. Chem. N. 36-264-1877. — ⁽³⁷⁵⁾ PERSONNE. C. R. 54-216-1862. — ⁽³⁷⁶⁾ J.-W. RETGERS. Z. Kryst. 22-270-1895. — ⁽³⁷⁸⁾ LADENBURG. An. Chem. Pharm. Lieb. (Supplementband)

chlorure stanneux par l'iodure de potassium ou par l'acide iodhydrique (Boullay) ⁽³⁷⁹⁾.

Dans ce dernier cas, le produit obtenu se transforme en houppes cristallines d'un rouge orangé, mais à la lumière seulement ⁽³⁸⁰⁾.

En faisant agir l'iode sur le chlorure stanneux, on obtient aussi de l'iodure stanneux; il reste en solution de l'iodure et du chlorure stanniques (Henry) ⁽³⁸¹⁾.

Propriétés physiques. — L'iodure stanneux est plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid. Par refroidissement de sa solution, il cristallise en aiguilles rouges renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation. Sa solubilité, à différentes températures, a été déterminée par Young ⁽³⁸²⁾.

Desséchés sur l'acide sulfurique, les cristaux d'iodure stanneux retiennent une molécule d'eau. Sous l'action de la chaleur, l'iodure stanneux, bien desséché, fond, puis distille vers la température de fusion du verre. Il constitue alors une masse cristalline d'un rouge orangé vif ⁽³⁸³⁾.

Propriétés chimiques. — Chauffé à l'air, l'iodure stanneux se transforme en iodure stannique qui se sublime et en oxyde stannique.

Il absorbe l'ammoniac en donnant un composé blanc pulvérulent de composition $\text{SnI}^2, 4\text{AzH}^3$ ⁽³⁷⁹⁾.

L'eau l'hydrolyse en produisant d'abord des cristaux soyeux d'un oxyiodure qui se décompose sous l'influence d'une plus grande quantité d'eau.

Acide iodostanneux. — Young a déterminé la solubilité de l'iodure stanneux dans l'acide iodhydrique à divers degrés de concentration. Une solution saturée donne par refroidissement l'acide iodostanneux ou iodhydrate d'iodure stanneux SnI^2H (Young) ⁽³⁸⁴⁾.

Iodure stanneux ammoniacal $\text{SnI}^2, 4\text{AzH}^3$. — Poudre blanche obtenue par l'union directe des corps composants (Boullay) ⁽³⁷⁹⁾.

. IODURE STANNIQUE $\text{SnI}^4 = 625,9$ (S : 18,95; I : 81,07)

Préparation. — L'iode s'unit à l'étain avec dégagement de chaleur et de lumière. On prépare l'iodure stannique :

1° En chauffant vers 50°, en tubes scellés pour ne pas perdre d'iode, 1 atome d'étain avec 4 atomes d'iode (Gay-Lussac) ⁽³¹⁹⁾, ou bien en ajoutant de l'iode à de la limaille d'étain placée dans le sulfure de carbone (Personne) ⁽³⁷⁵⁾;

2° On obtient encore l'iodure stannique par l'action de l'iodure de potassium sur le chlorure stannique, et par celle de l'iode sur les séléniures stanneux et stannique (Schneider) ⁽³⁸⁵⁾.

8-60-1872. — ⁽³⁷⁹⁾ BOULLAY. An. Ch. Ph. (2)-34-372-1827. — ⁽³⁸⁰⁾ WARDEN. Chem. Centr. Bl. (5)-1-456-1897. — ⁽³⁸¹⁾ HENRY. Ph. T. Roy. Soc. 300-1845. — ⁽³⁸²⁾ YOUNG. J. Am. Chem. Soc. 19-845-1897. — ⁽³⁸³⁾ WÖHLER et DÜNHaupt. An. Chem. Pharm. Lieb. 86-374-1853. — ⁽³⁸⁴⁾ YOUNG. J. Am. Chem. Soc. 19-851-1897. — ⁽³⁸⁵⁾ R. SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg.

Propriétés physiques. — L'iodure stannique cristallise en octaèdres rouge-orangé ⁽³⁷⁶⁾ fusibles à 146°, se solidifiant à 142°, bouillant à 295° (Personne).

Sa densité à 11° est de 4,696 (Bödeker) ⁽³⁸⁷⁾. Le sulfure de carbone dissout 1^{er},45 pour 100 d'iodure stannique (Schneider). L'iodure de méthylène en dissout 22,9 pour 100 à 10°; la densité de la solution est : 5,481 ⁽³⁸⁸⁾. L'iodure stannique se dissout aussi dans la benzine; dans l'alcool et dans l'éther avec lesquels il paraît former une combinaison (Personne); dans le tribromure d'arsenic en donnant un liquide mobile de densité à 15° : 3,75, supérieure à celle de tous les liquides connus.

Propriétés chimiques. — L'ammoniac s'unit à l'iodure stannique tenu en dissolution dans le sulfure de carbone.

Le peroxyde d'azote réagit sur l'iodure stannique en mettant de l'iode en liberté et laissant un composé amorphe, insoluble dans l'eau de composition $\text{Sn}^5\text{O}^{11}(\text{AzO}^3)^24\text{H}^2\text{O}$ ⁽³²²⁾.

L'eau hydrolyse l'iodure stannique.

On ne connaît pas d'acide iodostannique et d'iodostannates correspondant à l'acide chlorostannique et aux chlorostannates.

Iodures stanniques ammoniacaux. — Les composés obtenus par l'action du gaz ammoniac sur l'iodure stannique en solution chloroformique sont : $\text{SnI}^4, 3\text{AzII}^3$ (poudre jaune); $\text{SnI}^4, 4\text{AzII}^3$ et $\text{SnI}^4, 6\text{AzII}^3$ (poudres blanches) ⁽³⁷⁵⁾.

Chloriodure stanneux. — Henry a décrit un composé SnICl obtenu, en cristaux soyeux, dans l'action de l'iode sur le chlorure stanneux ⁽³⁸¹⁾. Ce prétendu composé ne serait qu'un mélange isomorphe de chlorure et d'iodure stanneux ⁽³⁹²⁾.

Chloriodures stanniques. — Lenormand a préparé le composé SnI^2Cl^2 en chauffant à 100°, en tubes scellés, du chlorure stanneux avec de l'iode. C'est un liquide de densité à 15° : 3,287, soluble dans l'eau avec dégagement de chaleur, donnant, avec l'éther et les alcools, des composés cristallisés. Par distillation fractionnée, on obtient, dans les premiers produits, du chlorure stanneux et un *iodotrichlorure* SnClI^3 ; dans les derniers produits, un *triiodochlorure* SnClI^3 ⁽³⁹¹⁾.

Chloriodostannate stanneux $\text{SnClI}^2\text{Sn}''$. — Ce composé en prismes jaune-orange est obtenu en faisant agir le chlorure d'iode sur le chlorure stanneux (Young et Thomas) ⁽³⁹²⁾.

Bromiodures stanniques. — Par l'action de l'iode sur le bromure stanneux à 100°, en vase clos, on obtient le bromo-iodure SnBr^2I^2 . Ce corps constitue une masse cristalline orangée, de densité à 15° : 3,631 soluble dans l'eau, fondant à 50°, bouillant à 225° avec décomposition.

127-624-1866. — ⁽³⁸⁷⁾ BÖDEKER. Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung bei festen und liquiden Stoffen, etc. Leipzig, 1860. — ⁽³⁸⁸⁾ J.-W. RETGERS. Z. ph. Chem. 11-328-1893. — ⁽³⁸¹⁾ LENORMAND. Chem. Centr. Bl. (5)-4-855-1808. — ⁽³⁹²⁾ YOUNG et THOMAS.

De 230° à 250°, il passe un *tribromoiodure* SnBr^3I ; de 250° à 275°, un *triiodobromure* SnBrI^3 (Lenormand) ⁽³⁹⁵⁾.

Combinaisons de l'étain avec l'oxygène. — L'étain forme, avec l'oxygène, deux produits d'oxydation : SnO et SnO^2 . Ils ont été distingués, en 1792, par Pelletier ⁽³⁹⁴⁾. Berzélius admit un troisième terme d'oxydation, intermédiaire entre SnO et SnO^2 ⁽³⁹⁶⁾. Cette opinion fut combattue par Gay-Lussac ⁽³¹⁹⁾, à l'avis duquel Berzélius se rendit en 1817 ⁽³⁹⁶⁾. Depuis, Fuchs et Berzélius ⁽³⁹⁷⁻³⁹⁹⁾ ont de nouveau signalé l'existence d'un sesquioxyde Sn^2O^3 . Cet oxyde, dont il n'a plus été parlé depuis, est probablement le stannate stanneux $\text{SnO}^5\text{Sn}''$.

On a observé une fois des cristaux de formule SnO^4 dans une fonderie de bronze (Cameron) ⁽⁴⁰⁰⁾.

En précipitant une solution de chlorure stannique par un excès de bioxyde de baryum, Spring a obtenu un oxyde d'étain à l'état colloïdal. En enlevant par dialyse le chlorure de baryum, il resta, après évaporation, une masse blanche de formule : $\text{Sn}^2\text{O}^7\text{H}^2 = 2\text{SnO}^5, \text{H}^2\text{O}$ ⁽⁴⁰¹⁾. Ce serait l'hydrate d'un trioxyde d'étain.

OXYDE STANNEUX $\text{SnO} = 154,5$ (Sn : 88,1 ; O : 11,9)

Préparation. — L'oxyde stanneux existe à l'état amorphe et à l'état cristallisé. Il se présente sous des aspects divers. Suivant son mode de préparation, il est noir, bleu noir, gris d'ardoise ou même rouge. Mais ces différences de couleur ne correspondent pas à des différences sensibles de propriétés (Ditte) ⁽³⁴⁸⁾.

- Lorsqu'on fait bouillir l'hydrate stanneux avec de l'eau, il se déshydrate partiellement en donnant de l'oxyde stanneux; mais, même après plusieurs heures d'ébullition, la quantité d'oxyde stanneux est faible. L'addition d'un peu de certains acides, d'acide chlorhydrique par exemple, de potasse ou de chlorure ammonique à de l'hydrate stanneux, en suspension dans l'eau bouillante, détermine au contraire une transformation rapide de l'hydrate en oxyde stanneux cristallisé.

Le mécanisme de ces réactions est, d'après Ditte ⁽³⁴⁸⁾, le suivant : l'acide chlorhydrique forme un peu de chlorure stanneux; celui-ci, avec l'hydrate en excès, donne un oxychlorure que l'eau décompose en oxyde d'étain anhydre moins soluble et en acide chlorhydrique. Cet acide ainsi régénéré réagit à nouveau sur l'hydrate et ainsi de suite jusqu'à sa déshydratation complète. Les acides bromhydrique, iodhydrique, acétique, se comportent comme l'acide chlorhydrique. La réaction n'a pas lieu avec les acides qui forment avec l'hydrate stanneux un sel non décomposable

J. Am. Chem. Soc. 19-515-1897. — ⁽³⁹⁵⁾ LENORMAND. Chem. Centr. Bl. (5)-6-521-1899. — ⁽³⁹⁴⁾ PELLETIER. An. Ch. Ph. (1)-12-225-1792. — ⁽³⁹⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (1)-87-50-1815. — ⁽³⁹⁶⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-5-140-1817. — ⁽³⁹⁷⁾ FUCHS. Ar. Kastner. 5-368-

par l'eau, ou que l'eau dédouble en acide libre et en un sel basique sur lequel l'eau n'agit plus. Il en est ainsi pour les acides sulfurique et azotique.

Une petite quantité de potasse ajoutée à de l'hydrate d'étain en suspension dans l'eau détermine sa déshydratation lentement, même à la température ordinaire. Au bout de quelques jours, on voit apparaître au sein de la masse quelques points noirs de cristaux d'oxyde anhydre qui augmentent en volume et en quantité jusqu'à ce que tout l'hydrate soit transformé. Il se forme dans ces conditions un peu de stannite de potassium que l'eau hydrolyse en oxyde stanneux anhydre, moins soluble que l'hydrate, et en potasse régénérée. La réaction peut donc se continuer. La soude agit comme la potasse; l'ammoniacque est sans action.

La transformation de l'hydrate en oxyde anhydre sous l'influence du chlorure ammonique est due à l'élimination d'un peu d'ammoniacque, d'où formation d'une quantité correspondante de chlorure stanneux; on est ramené au cas de l'acide chlorhydrique.

On prépare l'oxyde stanneux :

1° En chauffant au-dessous de 80° dans un courant de gaz inerte de l'hydrate d'étain (Berzélius) ou de l'oxalate stanneux (Liebig) ⁽⁴⁰⁵⁾. Dans ce dernier cas, le produit obtenu renfermerait encore un peu d'anhydride carbonique (Vogel) ⁽⁴⁰⁴⁾. Le composé est amorphe et noir.

2° En fondant une molécule de chlorure stanneux avec une molécule de carbonate de sodium. La masse devient bleu-noir. On la reprend par l'eau bouillante qui dissout le chlorure de sodium formé et l'on dessèche à basse température. L'oxyde est amorphe et noir ⁽⁴⁰⁸⁻⁴⁰⁶⁾.

3° En précipitant une solution de chlorure stanneux par l'ammoniacque en excès et faisant bouillir. Le précipité est rouge et prend la teinte gris-ardoise par frottement (Fremy) ⁽⁴⁰⁷⁾.

4° En chauffant de l'hydrate stanneux en suspension dans l'eau avec une petite quantité d'acide chlorhydrique, ou de potasse, ou avec du chlorure ammonique (Frémy, Ditte). L'oxyde est cristallisé en paillettes vert clair, vert foncé ou olive suivant les conditions de la préparation.

5° La dissolution de l'hydrate stanneux dans l'acide acétique de densité 1,06 laisse déposer, quand on la chauffe vers 56°, de l'oxyde stanneux en petits grains cristallins (Roth) ⁽⁴⁰⁸⁾.

6° En précipitant une solution de chlorure stanneux par du cyanure de potassium, Varenne a obtenu un précipité d'abord amorphe qui, peu à peu, devient cristallin, blanc-bleuâtre, tachant le papier à la manière du graphite ⁽⁴⁰⁹⁾.

1852. — ⁽⁵⁹⁸⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 23-443-1853. — ⁽⁵⁹⁹⁾ FUCHS. J. prakt. Chem. 5-318-1835. — ⁽⁴⁰⁰⁾ CAMERON. Jahrsb. 355-1851. — ⁽⁴⁰¹⁾ SPRING. B. Soc. Ch. (3)-1-180-1889. — ⁽⁴⁰²⁾ LONGI. Chem. Centr. Bl. (5)-7-34-1886. — ⁽⁴⁰³⁾ LIEBIG. An. Chem. Pharm. Lieb. 95-116-1855. — ⁽⁴⁰⁴⁾ VOGEL. Jahrsb. 304-1855. — ⁽⁴⁰⁵⁾ SANDALL. J. prakt. Chem. (1)-14-254-1858. — ⁽⁴⁰⁶⁾ BÖTTGER. An. Chem. Pharm. Lieb. 29-87-1839. — ⁽⁴⁰⁷⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (3)-12-460-1844. — ⁽⁴⁰⁸⁾ ROTH. An. Chem. Pharm. Lieb. 60-214-1846. — ⁽⁴⁰⁹⁾ VARENNE. C. R. 89-361-1879. — ⁽⁴¹⁰⁾ NORDBENSJÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. 114-612-1861. — ⁽⁴¹¹⁾ R. WEBER.

Propriétés physiques. — L'oxyde stanneux cristallise en cubes ou en octaèdres. Suivant son mode d'obtention, sa densité à 0° varie de 6,600 à 5,9797 (Ditte); $D = 6,666$ (Berzélius); $D_{16} = 6,04-6,16$ (Nordenskjöld) ⁽⁴¹⁰⁾. L'oxyde de couleur olive est la forme la plus stable. Sous toutes ses formes, l'oxyde stanneux est insoluble dans l'eau.

Propriétés chimiques. — L'oxyde stanneux est inaltérable à l'air, à la température ordinaire. Il peut être chauffé à l'abri du contact de l'air, surtout celui qui provient de solutions alcalines, jusqu'à 500°, sans s'altérer. Au rouge, l'oxyde stanneux se décompose en étain et en oxyde stannique. Mais l'acide stannique reste combiné avec une portion du protoxyde non décomposé et les deux oxydes sont dans un rapport constant SnO_2 pour 2SnO (Ditte), ce qui correspond à la formule d'un orthostannate stanneux $\text{Sn}_2\text{O}_4\text{Sn}^{n2}$.

Chauffé au contact de l'air, l'oxyde stanneux brûle comme de l'ainadou, surtout lorsqu'il est à l'état amorphe, en donnant de l'oxyde stannique.

Lorsqu'on le chauffe dans un courant de chlore, il se transforme en chlorure stannique et oxyde stannique ⁽⁴¹¹⁾ ou en oxychlorure (Berthelot). Le soufre, sous l'action de la chaleur, convertit l'oxyde stanneux en sulfure stannique avec dégagement d'anhydride sulfureux.

L'oxyde stanneux réduit à chaud l'anhydride carbonique en oxyde de carbone (Wagner) ⁽⁴¹²⁾ et décompose la vapeur d'eau en passant à l'état d'oxyde stannique.

Il est insoluble dans les solutions alcalines étendues, se dissout dans les acides en donnant des sels stanneux.

HYDRATE D'OXYDE STANNEUX $\text{SnO}_2\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$

Préparation. — On prépare l'hydrate stanneux en précipitant une solution de chlorure stanneux par l'ammoniaque ou par un carbonate alcalin. Le précipité lavé et desséché dans le vide, sur l'acide sulfurique, répond à la formule $\text{SnO}_2\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$. En chauffant vers 110° ce premier hydrate, on en obtient un autre de composition $3\text{SnO}, 2\text{H}_2\text{O}$ (Ditte). On a aussi signalé l'hydrate $2\text{SnO}, \text{H}_2\text{O}$ (Schaffner) ⁽⁴¹³⁾.

Propriétés. — L'hydrate stanneux est blanc, insoluble dans l'eau.

Lorsqu'on le met en suspension dans l'eau, il se déshydrate à froid, après un temps plus ou moins long, en donnant de l'oxyde anhydre. Cette déshydratation se fait plus rapidement à chaud ou par l'action d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, de potasse ou de diverses autres substances. (V. Oxyde stanneux.)

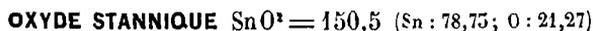
Il se dissout dans les bases. Ces solutions subissent rapidement l'hydrolyse, surtout à chaud. Elles réduisent le tartrate cupro-potassique (Terreil) ⁽⁴¹⁴⁾ et absorbent l'oxygène de l'air.

An. Ph. Chem. Pogg. **112**-619-1861. — ⁽⁴¹²⁾ A. WAGNER. Jahresb. 1054-1870. — ⁽⁴¹³⁾ SCHAFFNER. An. Chem. Pharm. Lieb. **51**-168-1844. — ⁽⁴¹⁴⁾ TERREIL. B. Soc. Ch. (1)-**3**-64-1862. —

Sous l'influence de solutions de potasse plus concentrées, l'hydrate stanneux se décompose en étain et stannate de potassium. La réaction a lieu à froid avec une solution de potasse renfermant 400 grammes de potasse par litre; elle a lieu dans une solution d'autant moins concentrée qu'elle est plus chaude.

Les acides dissolvent facilement l'hydrate stanneux. Les sels d'argent, de palladium et de platine donnent, avec les sels stanneux, tantôt des métastannates, tantôt des stannates (Ditte) ⁽³¹⁸⁾.

Le bioxyde d'azote réagit sur une solution alcaline d'hydrate stanneux en donnant des hypoazotites (Divers et Tamemasa-Hago) ⁽⁴¹⁸⁾.



État naturel. — L'oxyde stannique se trouve dans la nature tantôt en cristaux très nets, tantôt en masses stalactitiques généralement colorées en brun, quelquefois en fragments roulés présentant des zones diversement nuancées, comme certains bois; on le désigne alors sous le nom d'*étain de bois*. Il constitue, sous le nom de *cassitérite*, le seul minerai d'étain. On le rencontre en filons ou en amas dans les terrains primitifs, ou en masses concrétionnées dans les alluvions provenant de ces terrains. D'après Daubrée ⁽⁴¹⁶⁾, l'oxyde stannique résulterait de la décomposition par l'eau des fluorures ou chlorures d'étain.

L'oxyde d'étain n'existe en masses assez importantes pour être exploitées que dans un petit nombre de gîtes; mais on rencontre des gisements moins considérables dans beaucoup de régions de l'ancien et du nouveau monde. On l'a trouvé :

(*Europe*). En Finlande (Nordenskjöld) ⁽⁴¹⁷⁾; en Irlande ⁽⁴¹⁸⁾; dans le comté de Cornouailles, en Angleterre ⁽⁴¹⁹⁻⁴²⁰⁾; à Altenberg, en Saxe ⁽⁴²¹⁾; en Bohême (Zinnwald, Schlachenwarden) ⁽⁴²²⁾;

(*France*). En Bretagne (Simonin) ⁽⁴²³⁾; dans le Limousin et dans la Manche (Mallard) ⁽⁴²⁴⁾; à Piriac, dans la Loire Inférieure (Athenas) ⁽⁴²⁵⁾; dans la Lozère (gisement avec pyrolusite et wolfram) (Marcel Guedras) ⁽⁴²⁶⁾; dans le département de l'Allier (Gouvenain, Meunier) ⁽⁴²⁷⁻⁴²⁸⁾; dans la Manche;

(*Asie*). Dans l'île de Banca ⁽⁴²⁹⁾; dans la presqu'île de Malacca ⁽⁴³⁰⁾; au sud du lac Baïkal (Sibérie); dans la province du Yunnan (Chine);

(*Océanie*). En Australie (Queensland, Victoria et Nouvelle-Galles-du-Sud) ⁽⁴³¹⁻⁴³⁴⁾; au mont Bischof, en Tasmanie ⁽⁴³⁵⁻⁴³⁷⁾;

⁽⁴¹⁵⁾ DIVERS et TAMEMASA-HAGO. J. Chem. Soc. 47-561-1885. — ⁽⁴¹⁶⁾ DAUBRÉE. C. R. 29-227-1849. — ⁽⁴¹⁷⁾ NORDENSKJÖLD. An. Ph. Chem. Pogg. 101-657-1857. — ⁽⁴¹⁸⁾ MALLET. Jahresb. 705-1850. — ⁽⁴¹⁹⁾ ZIRKEL. Preuss. Z. für Berg. Hütt. und Salinenwese 242-1861. — ⁽⁴²⁰⁾ WALACH. Berg. Hütt. Zeit. 415-1862. — ⁽⁴²¹⁾ KLAPROTH. An. Ch. Ph. (1)-6-45-1790. — ⁽⁴²²⁾ ARZRUNI, FOULLON, GROBDECK. Jahresb. 1917-1884. — ⁽⁴²³⁾ SIMONIN. C. R. 62-346-1866. — ⁽⁴²⁴⁾ MALLARD. C. R. 62-223-1866. — ⁽⁴²⁵⁾ ATHENAS. An. Ch. Ph. (1)-88-162-1813. — ⁽⁴²⁶⁾ MARCEL GUEDRAS. C. R. 138-1121-1904. — ⁽⁴²⁷⁾ GOUVENAIN. C. R. 78-1052-1874. — ⁽⁴²⁸⁾ MEUNIER. C. R. 68-1156-1869. — ⁽⁴²⁹⁾ J. MULLER. Jahresb. 1199-1869. — ⁽⁴³⁰⁾ REYER. Berg. Hütt. Zeit. 47-181. — ⁽⁴³¹⁾ G. WOLFF. Berg. Hütt. Zeit. 2-1875. — ⁽⁴³²⁾ GREGORY et ULRICH. Jahresb. 1151-1875. — ⁽⁴³³⁾ GENTH. Jahresb. 2264-1885. — ⁽⁴³⁴⁾ SANDBERGER. Jahresb. 1281-1878. — ⁽⁴³⁵⁾ ULRICH. Jahresb.

(Amérique). Dans le Nord de l'Amérique ⁽⁴³⁸⁾; en Californie, près de Los Angelès ⁽⁴³⁹⁾; dans l'État du Maine, sur le territoire de la ville de Winslow ⁽⁴⁴⁰⁾; près de Mexico ⁽⁴⁴¹⁾; en Bolivie ⁽⁴⁴²⁾; au Chili.

De nombreux mémoires ont été consacrés aux gisements de cassitérite et aux analyses des minerais ⁽⁴⁴³⁻⁴⁵¹⁾.

Les principaux gisements exploités sont ceux de Malacca, de Banca, de Cornouailles, de Saxe et de Bohême.

Reproduction artificielle. — On a observé la formation d'oxyde stannique cristallisé en prismes quadratiques comme la cassitérite naturelle, dans des fonderies de bronze et dans une usine à cuivre traitant des minerais stannifères ⁽⁴⁵²⁻⁴⁵⁵⁾.

L'oxyde stannique a été reproduit artificiellement par plusieurs procédés qui sont, dans l'ordre chronologique, les suivants :

1° En faisant arriver dans un tube de porcelaine chauffé au rouge deux courants, l'un de chlorure stannique, l'autre de vapeur d'eau (Daubrée). L'oxyde stannique obtenu est en prismes rhomboïdaux droits, isomorphes avec la brookite, une des formes de l'acide titanique ^(416, 454-455). Dans la même réaction Deville a obtenu des prismes quadratiques comme les cristaux naturels de cassitérite et isomorphes avec le rutil, autre forme de l'acide titanique. L'oxyde stannique est donc isodimorphe avec l'acide titanique.

2° En chauffant en tubes scellés une solution d'acide stannique dans l'acide chlorhydrique (Sénarmont) ⁽⁴⁵⁶⁾.

3° Par l'action du chlorure stannique sur de la chaux portée au rouge. Prismes orthorhombiques (Daubrée) ⁽⁴⁵⁷⁾.

4° En décomposant au rouge le fluorure stannique par l'eau (Deville et Caron) ⁽⁴⁵⁸⁾.

5° En dirigeant un courant d'acide chlorhydrique sur de l'oxyde stannique amorphe porté au rouge. Cristaux du système quadratique (Deville) ⁽⁴⁵⁹⁾.

6° En dissolvant de l'oxyde stannique dans du borax en fusion. Les cristaux qui se séparent de la masse sont de la forme de la cassitérite; avec le sel de phosphore on obtient des cristaux octaédriques du système quadratique isomorphes avec l'anatase, troisième forme de l'acide titanique. L'oxyde stannique serait donc isotrimorphe avec l'acide titanique.

1277-1877. — ⁽⁴⁵⁶⁾ A. VON GRODDECK. Jahresb. 2244-1886. — ⁽⁴⁵⁷⁾ ROWE. Berg. Hütt. Zeit. 47-125. — ⁽⁴⁵⁸⁾ A. GENTH. Chem. N. 24-225-1870. — ⁽⁴⁵⁹⁾ JACKSON. C. R. 50-105-1860. — ⁽⁴⁴⁰⁾ JACKSON. C. R. 69-1082-1869. — ⁽⁴⁴¹⁾ BERGEMAN. Jahresb. 661-1857. — ⁽⁴⁴²⁾ FORDES. Jahresb. 876-1865. — ⁽⁴⁴³⁾ COMSTOCK. Am. J. Sc. (3)-41-251-1891. — ⁽⁴⁴⁴⁾ G. VON RATH. Jahresb. 1276-1870. — ⁽⁴⁴⁵⁾ G. VON RATH. Jahresb. 1141-1871. — ⁽⁴⁴⁶⁾ G. VON RATH. Jahresb. 1141-1871. — ⁽⁴⁴⁷⁾ SHEPARD. Jahresb. 1412-1880. — ⁽⁴⁴⁸⁾ VOGELSANG. Preus. Zeit. für Berg, Hütten und Galienwesen 163-1862. — ⁽⁴⁴⁹⁾ ДАЧН. Berg. Hütt. Zeit. 337-1865. — ⁽⁴⁵⁰⁾ BRUCE. Jahresb. 1917-1884. — ⁽⁴⁵¹⁾ BROWN. Jahresb. 2270-1885. — ^(452 a) ANGENOT. Z. f angew. Chem. 17-1274-1904. — ^(452 b) TÖRNER. J. prakt. Chem. (1)-37-380-1846. — ⁽⁴⁵³⁾ ABEL. Proc. Roy. Soc. 10-119-1859. — ⁽⁴⁵⁴⁾ DUFRENOY. C. R. 13-854-1841. — ⁽⁴⁵⁵⁾ DAUBRÉE. C. R. 29-227-1849. — ⁽⁴⁵⁶⁾ SÉNARMONT. C. R. 32-762-1851. — ⁽⁴⁵⁷⁾ DAUBRÉE. C. R. 39-135-1854. — ⁽⁴⁵⁸⁾ DEVILLE et CARON. C. R. 46-764-1858. — ⁽⁴⁵⁹⁾ DEVILLE. C. R. 53-161-1861. — ⁽⁴⁶⁰⁾ WUNDER. J. prakt. Chem. (2)-2-

Mais ces derniers cristaux renferment encore de l'anhydride phosphorique et Wunder a reconnu, après des expériences de Knopp, que, dans la fusion de l'oxyde stannique avec le sel de phosphore, il se forme deux espèces de cristaux suivant les conditions de l'opération. Les uns sont des pyramides tétraogales de composition : $(\text{PO}^4)^2\text{SnNa}^2$; les autres sont des rhomboédres de formule : $(\text{PO}^4)^3\text{Sn}^2\text{Na}$ ⁽⁴⁶⁰⁻⁴⁶²⁾.

7° Michel Lévy et Bourgeois ont obtenu des tables hexagonales brillantes en fondant, au rouge blanc, puis au rouge cerise, de l'oxyde stannique avec quatre parties de carbonate de sodium ⁽⁴⁶³⁾.

8° En fondant un mélange de trois parties de silice et de quatre parties d'oxyde stannique avec du chlorure de calcium. Si la durée de la fusion est courte, on obtient des cristaux de cassitérite (Bourgeois)⁽⁴⁶⁴⁾.

Préparation. — On obtient l'oxyde stannique par calcination de l'étain à l'air. Vers son point d'ébullition, l'étain brûle à l'air, en donnant de l'oxyde stannique blanc. En chauffant l'étain seulement un peu au-dessus de son point de fusion, il se forme à la surface une couche grise qui, lavée par décantation, constitue la *potée d'étain*. Une calcination plus prolongée de cette couche grise la transforme en oxyde stannique pur.

On prépare encore l'oxyde stannique amorphe par calcination d'un de ses hydrates; en chauffant au contact de l'air un des hydrates stanneux, les sulfures stanneux ou stannique, l'oxalate stanneux ⁽⁴⁶⁵⁾; en chauffant l'étain avec de l'oxyde mercurique ou dans un courant de vapeur d'eau; enfin en faisant passer un courant d'anhydride carbonique dans la solution bouillante d'un stannate (Austen)⁽⁴⁶⁶⁾.

Propriétés physiques. — L'oxyde stannique naturel cristallise en prismes droits ou en octaédres à base carrée présentant des modifications très complexes; ces cristaux sont souvent maclés (*bec d'étain*)⁽⁴⁶⁷⁻⁴⁷⁰⁾.

Lorsqu'il est pur, il a souvent un éclat adamantin et les cristaux sont translucides. Le plus ordinairement l'oxyde stannique naturel est jaune, brun, vert et même noir.

Soumis à une forte élévation de température, il devient d'abord vert pâle, jaune, puis orange; par le refroidissement, il reprend la teinte blanche ou bleuâtre (Houston)⁽⁴⁷¹⁾. Il est infusible au chalumeau; insoluble dans l'eau. Au four électrique, l'oxyde d'étain fond et se volatilise avec facilité (H. Moissan).

Sa densité varie de 6,89 à 7,18. $D_{30,0} = 6,712$ ⁽⁴⁷²⁻⁴⁷³⁾. La densité de l'oxyde artificiel obtenue par Daubrée est de 6,72. Celle de l'oxyde obtenu par combustion de l'étain est de 7,0096 pour D_0 rapportée à l'eau à 4° (Emich)⁽⁴⁷⁴⁾.

206-1870. — ⁽⁴⁶¹⁾ WUNDER. J. prakt. Chem. (2)-4-359-1871. — ⁽⁴⁶²⁾ KNOP. An. Chem. Pharm. Lieb. 157-363-1871. — ⁽⁴⁶³⁾ MICHEL LÉVY et BOURGEOIS. C. R. 94-1365-1882. — ⁽⁴⁶⁴⁾ BOURGEOIS. C. R. 104-231-1887. — ⁽⁴⁶⁵⁾ VOGEL. Chem. Centr. Bl. (1)-26-115-1855. — ⁽⁴⁶⁶⁾ AUSTEN. Chem. N. 46-286-1882. — ⁽⁴⁶⁷⁾ NORDENSKJÖLD. An. Min. (5)-15-204-1859. — ⁽⁴⁶⁸⁾ BECKE. Z. Kryst. 2-316-1877. — ⁽⁴⁶⁹⁾ ARZRUNI. Z. Kryst. 9-73-1884. — ⁽⁴⁷⁰⁾ FOULLON. Z. Kryst. 10-429-1884. — ⁽⁴⁷¹⁾ HOUSTON. Chem. N. 24-177-1871. — ⁽⁴⁷²⁾ SCHROEDER. An. Ph. Chem. Pogg. 107-

Sa dureté est comprise entre 6 et 7 ⁽¹⁸⁰⁾.

Dilatation cubique de 0° à 100° : 0,00172 (Joule et Playfair) ⁽⁴⁷⁵⁾. Coefficient de dilatation cubique : 0,000016 (Kopp) ⁽⁴⁷⁵⁾; entre 0° et 40° : 0,00001034 (Fizeau).

Coefficient de dilatation linéaire, entre 0° et 40°, suivant l'axe : 0,0000592; normalement à l'axe : 0,0000321 (Fizeau) ⁽⁴⁷⁶⁻⁴⁷⁷⁾. D'après Pfaff, on aurait respectivement pour les coefficients de dilatation, suivant l'axe et perpendiculairement à l'axe, les valeurs : 0,0000486 et 0,00004526 ⁽⁴⁷⁸⁾.

La conductibilité pour la chaleur, suivant l'axe principal, étant de 1, est de 0,79 pour la direction perpendiculaire (Jannettaz) ⁽⁴⁷⁹⁾.

Chaleur spécifique de 17° à 47° : 0,0894; de 16° à 98° : 0,09559 ^(482, 480).

Propriétés chimiques. — L'oxyde stannique est réduit à chaud : par le potassium et le sodium avec dégagement de chaleur et de lumière; par le magnésium avec explosion ⁽⁴⁸¹⁾; par le charbon en présence de carbonate de sodium ou de borax; par le cyanure de potassium; par l'oxyde de carbone au-dessus du rouge naissant ⁽⁴⁸²⁻⁴⁸⁴⁾; par l'hydrogène (Müller) ⁽⁴⁸⁵⁾.

Chauffé avec du soufre, il se forme du sulfure stannique et de l'anhydride sulfureux (Weber) ⁽⁴⁸⁶⁾.

Le tétrachlorure de carbone le convertit en chlorure stannique ⁽⁴⁸⁷⁾.

Le trichlorure de phosphore réagit sur l'oxyde stannique à 160° d'après l'équation : $5\text{SnO}^2 + 4\text{PCl}^3 = 4\text{SnCl}^2 + \text{SnCl}^4 + 2\text{P}^2\text{O}^5$ ⁽⁴⁸⁸⁾.

Les acides chlorhydrique et azotique ne dissolvent pas l'oxyde stannique. Toutefois, d'après Arnold ⁽⁴⁸⁹⁾, la cassitérite et l'oxyde amorphe calciné seraient notablement solubles dans l'acide chlorhydrique.

Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient un liquide sirupeux précipitable par l'eau.

Le sulfate acide de potassium en fusion dissout l'oxyde stannique; le produit précipite par l'eau.

L'oxyde stannique est attaqué par fusion avec du fluorhydrate de fluorure de potassium (Gibbs) ⁽⁴⁹⁰⁾.

Le carbonate de sodium est sans action appréciable sur l'oxyde stannique, à la température de la fusion; mais la potasse en fusion le dissout (Rose) ⁽⁴⁹¹⁾.

HYDRATES D'OXYDE STANNIQUE

A l'oxyde ou anhydride stannique correspondent des hydrates dont deux, quoique bien distincts, ont même composition chimique : SnO^2H^2 .

113-1859. — ⁽⁴⁷³⁾ JOULE et PLAYFAIR. J. Chem. Soc. 1-121-1847. — ⁽⁴⁷⁴⁾ EMICH. Monatsheft. 14-545-1894. — ⁽⁴⁷⁵⁾ KOPP. Jahresh. 55-1851. — ⁽⁴⁷⁶⁾ FIZEAU. C. R. 62-1101-1866. — ⁽⁴⁷⁷⁾ FIZEAU. C. R. 62-1133-1866. — ⁽⁴⁷⁸⁾ PFAFF. An. Ph. Chem. Pogg. 104-171-1858. — ⁽⁴⁷⁹⁾ JANNETTAZ. C. R. 75-1501-1872. — ⁽⁴⁸⁰⁾ KNOPP. An. Chem. Pharm. Lieb. Suppl. 3-1-1864. — ⁽⁴⁸¹⁾ WINKLER. Ber. Chem. Gesell. 24-892-1891. — ⁽⁴⁸²⁾ DESPRETZ. An. Ch. Ph. (2)-43-222-1830. — ⁽⁴⁸³⁾ LEPLAY et LAURENT. An. Ch. Ph. (2)-65-404-1837. — ⁽⁴⁸⁴⁾ BELL. Chem. N. 23-358-1871. — ⁽⁴⁸⁵⁾ MÜLLER.

La découverte du second de ces hydrates, due à Berzélius, fut le premier exemple de composés présentant des propriétés chimiques dissemblables avec une composition chimique semblable. Ce fut à cette occasion que Berzélius désigna de semblables composés sous le nom d'*isomères* ^(390, 402).

L'un de ces acides, l'acide stannique, s'obtient en précipitant le chlorure stannique par des bases. A l'acide stannique répondent des stannates de formule SnO^3M^2 . L'autre acide s'obtient en oxydant l'étain par l'acide azotique. Frémy, en 1844, montra que cet acide se distinguait du premier par une moindre capacité de saturation, le nomma *métastannique*, et assigna aux métastannates la formule $\text{Sn}^5\text{O}^7\text{M}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁴⁰⁵⁾. Berzélius ⁽⁴⁰⁴⁾ considéra les métastannates de Frémy comme des sels acides. En 1848, Frémy reprit cette étude, parvint à séparer les métastannates d'une façon plus complète d'avec les stannates et reconnut que la composition des premiers répondait à la formule $\text{Sn}^5\text{O}^{11}\text{M}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ ⁽³⁴⁷⁾ et non à celle qu'il leur avait antérieurement assignée. Desséchés dans le vide sec, ces deux acides ont respectivement pour formules : SnO^5H^2 et $\text{Sn}^5\text{O}^{15}\text{H}^{10}$. Un troisième acide, l'acide parastannique, qui paraît être un anhydride interne du dernier, répond à la formule $\text{Sn}^5\text{O}^{13}\text{H}^6$. Ses sels ont la composition $\text{Sn}^5\text{O}^{11}\text{M}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ (R. Engel).

Ces trois hydrates se comportent comme des oxydes indifférents. Avec les bases fortes, ils donnent des sels dans lesquels ils jouent le rôle d'acides; d'autre part, avec un acide fort, comme l'acide chlorhydrique, ils donnent respectivement les chlorures stannique, métastannique et parastannique (R. Engel) ⁽⁴⁹⁸⁻⁴⁹⁸⁾.

Les hydrates stanniques et les composés qu'ils forment avec les bases ou avec l'acide chlorhydrique ont respectivement les compositions suivantes :

ACIDES	SÉCHÉ A L'AIR	SÉCHÉ DANS LE VIDE SEC	SELS DE POTASSIUM	CHLORURES
Stannique. . .	$\text{SnO}^5\text{H}^2, \text{H}^2\text{O}$	SnO^5H^2	$\text{SnO}^5\text{H}^2 + \text{aq.}$	$\text{SnCl}^4 + \text{aq.}$
Métastannique.	$\text{Sn}^5\text{O}^{11}\text{H}^2, 9\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sn}^5\text{O}^{11}\text{H}^2, 4\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sn}^5\text{O}^{11}\text{K}^2, 4\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sn}^5\text{O}^9\text{Cl}^2, 4\text{H}^2\text{O}$
Parastannique.	$\text{Sn}^5\text{O}^{11}\text{H}^2, 7\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sn}^5\text{O}^{11}\text{H}^2, 2\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sn}^5\text{O}^{11}\text{K}^2, 2\text{ou } 3\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sn}^5\text{O}^9\text{Cl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$

Musculus ⁽⁴⁹⁰⁾ admet encore les hydrates $\text{Sn}^2\text{O}^6\text{H}^3$ et $\text{Sn}^3\text{O}^6\text{H}^6$. Enfin, on a signalé les acides $\text{Sn}^6\text{O}^{17}\text{H}^{10}$ ⁽⁵⁰⁰⁾, $\text{Sn}^7\text{O}^{21}\text{H}^{14}$ (Rose) ⁽⁵⁰¹⁾ et $\text{Sn}^9\text{O}^{27}\text{H}^{18}$ (Barfœd) ⁽⁵⁰²⁾. Mais l'existence de ces hydrates, qui, d'ailleurs, n'ont été obtenus qu'une fois, paraît très douteuse.

Graham a obtenu l'acide stannique à l'état colloïdal ⁽⁵¹⁹⁾.

An. Ph. Chem. Pogg. **136**-51-1869. — ⁽⁴⁹⁶⁾ R. WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. **112**-619-1861. — ⁽⁴⁹⁷⁾ WATTS et BELL. J. Chem. Soc. **33**-442-1878. — ⁽⁴⁹⁸⁾ BARFŒD. J. prakt. Chem. **101**-569-1867. — ⁽⁴⁹⁹⁾ ARNOLD. Chem. N. **40**-25-1879. — ⁽⁵⁰⁰⁾ GIBBS. Am. J. Sc. (2)-**37**-555-1864. — ⁽⁵⁰¹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **112**-163-1861. — ⁽⁵⁰²⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-**46**-156-1831. — ⁽⁴⁹⁵⁾ FRÉMY. An. Ch. Ph. (3)-**12**-469-1844. — ⁽⁴⁰⁴⁾ BERZÉLIUS. Berzélius Jahersb. **25**-172. — ⁽⁴⁹⁸⁾ ENGEL. C. R. **124**-766-1897. — ⁽⁴⁰⁶⁾ ENGEL. C. R.

[R. ENGEL.]

ACIDE STANNIQUE SnO^3H^2

Préparation. — On obtient l'acide stannique : 1° en précipitant le chlorure stannique par l'ammoniaque ou par du carbonate de calcium. [Les précipités obtenus par les carbonates alcalins sont des stannates (Berzélius)]. 2° En précipitant les stannates par l'acide chlorhydrique.

L'hydrolyse de l'azotate stannique fournit également de l'acide stannique, mais mélangé d'acide métastannique. Le chlorure stannique subit également l'hydrolyse⁽⁵³³⁾, mais en passant d'abord à l'état de chlorure métastannique (R. Engel). L'acide obtenu ainsi, surtout à l'ébullition, n'est donc pas de l'acide stannique pur comme le pensait H. Rose⁽⁵⁴⁰⁾, mais surtout de l'acide métastannique.

Propriétés physiques. — L'acide stannique est un précipité qu'on peut laver facilement. Desséché rapidement par essorage ou par compression à 500 atmosphères, il renferme 52,7 pour 100 d'eau et répond, par suite, à la composition $\text{SnO}^3,4\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Sn}(\text{OH})^4,2\text{H}^2\text{O}$, (calculé : 52,4 pour 100) (R. Engel). Desséché à l'air, il renferme de 22,5 à 22,8 pour 100 d'eau, ce qui correspond à la composition $\text{Sn}(\text{OH})^4$ ^(477, 503-506). Dans le vide sec, ou à 100°, il perd encore une molécule d'eau et possède alors la formule SnO^3H^2 ⁽⁵⁰⁶⁻⁵⁰⁷⁾.

Propriétés chimiques. — Pendant qu'il est encore humide, l'acide stannique se dissout dans l'acide azotique, dans l'acide sulfurique et dans l'acide chlorhydrique dont un excès ne détermine pas de précipitation. Par fusion avec l'acide phosphorique, il donne $\text{P}^2\text{O}^5.\text{SnO}^2$ ⁽⁶⁴⁷⁾. Il est aussi soluble dans la soude ; un excès de soude ne précipite pas la solution.

On ne peut le dessécher sans qu'il se condense en se transformant partiellement en acide métastannique. Cette transformation a lieu même au sein de l'eau ; elle est rapide sous l'influence de la chaleur⁽⁵⁰⁸⁻⁵⁰⁹⁾. L'acide stannique pur n'est donc pas connu dans l'état sec. Ce fait, que certains auteurs^(503, 510-511) ont méconnu, explique les nombreuses contradictions relatives à l'action des acides, par exemple, sur l'acide stannique ou plutôt sur le produit considéré comme tel^(509, 532, 512).

L'acide stannique et l'acide métastannique desséchés rapidement dans le vide sec renferment encore 10,7 pour 100 d'eau.

Mais lorsqu'on abandonne l'acide stannique $\text{Sn}(\text{OH})^4$ à lui-même, pendant plusieurs jours, on obtient un produit qui, après dessiccation dans le vide sec, ne renferme plus que 8 pour 100 d'eau et ne subit plus

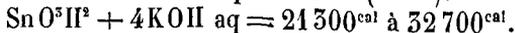
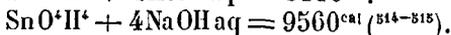
125-464-1897. — ⁽⁴⁶⁷⁾ ENGEL. C. R. 125-651-1897. — ⁽⁴⁶⁸⁾ ENGEL. C. R. 125-709-1897. — ⁽⁴⁶⁹⁾ MUSCULUS. C. R. 65-961-1867. — ⁽⁵⁰⁰⁾ SCHIFF. An. Chem. Pharm. Lieb. 120-47-1861. — ⁽⁵⁰¹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 75-14-1848. — ⁽⁵⁰²⁾ BARFED. J. prakt. Chem. 101-369-1867. — ⁽⁵⁰³⁾ LÉO VIGNON. C. R. 109-372-1889. — ⁽⁵⁰⁸⁾ R. WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 122-358-1864. — ⁽⁵⁰⁹⁾ R. WEBER. Jahresb. 341-1882. — ⁽⁵⁰⁷⁾ SCHAFFNER. An. Chem. Pharm. Lieb. 51-168-1844. — ⁽⁵⁰⁸⁾ GRAHAM. An. Chem. Pharm. Lieb. 13-146-1835. — ⁽⁵⁰⁹⁾ LÖWENTHAL. J. prakt. Chem. 77-321-1859. — ⁽⁵¹⁰⁾ NEUMANN. Monatsh. Chem. 12-515-1891. — ⁽⁵¹¹⁾ LORENZ. Z. anorg. Chem. 9-369-1895. — ⁽⁵¹²⁾ H. ALLEN. J. Chem. Soc.

de transformation ultérieure pendant un temps fort long. L'acide chlorhydrique le transforme en un mélange de chlorure stannique et de chlorure métastannique. Le corps obtenu paraît donc être un stannate de métastannyle formé avec départ d'une molécule d'eau (R. Engel) et la transformation de l'acide stannique en acide métastannique est limitée à la température ordinaire. Ce fait explique les différences entre les quantités d'eau trouvées dans les composés désignés tantôt sous le nom d'acide stannique, tantôt sous celui d'acide métastannique.

Il est à remarquer que Frémy avait d'abord assigné aux métastannates la composition $\text{Sn}^5\text{O}^7\text{K}^2$ qui répond précisément à la composition d'un mélange molécule à molécule de stannate et de métastannate et, en 1848, Frémy reconnut qu'il avait analysé un semblable mélange.

Musculus admet que l'acide stannique se condense successivement, en formant des acides intermédiaires, jusqu'au terme Sn^8 ⁽⁵¹⁵⁾. Abandonnant de l'acide stannique à lui-même, il le transforma après des temps variables en sel de potassium. Au bout de 24 heures, il obtint, à l'analyse du sel de potassium, la formule $\text{Sn}^2\text{O}^6\text{K}^2$; après plusieurs jours, il obtint la formule $\text{Sn}^3\text{O}^7\text{K}^2$, retrouvant ainsi le corps que Frémy a démontré n'être qu'un mélange de stannate et de métastannate. D'ailleurs Musculus, en traitant le nouvel hydrate par l'acide chlorhydrique, a obtenu une partie soluble et une partie insoluble. Le premier de ces corps est manifestement le chlorure stannique; le second, le chlorure métastannique. Il résulte donc des expériences mêmes de Musculus que ces prétendus acides nouveaux ne sont que des mélanges. Enfin, si le passage de l'acide stannique à l'acide métastannique se faisait par condensations successives, Musculus aurait dû trouver l'acide $\text{Sn}^4\text{O}^9\text{H}^2$. Il aurait dû trouver aussi un mélange de pareille composition, si la transformation de l'acide stannique en acide métastannique n'était pas limitée. Musculus a vainement cherché ce terme.

La chaleur dégagée par l'action de l'acide chlorhydrique et de la soude sur l'acide stannique est :



Après 24 heures à 15°, on trouve 8000^{cal.}

Après 1 heure à l'ébullition, on trouve 4000^{cal.} (Léo Vignon) ⁽⁵¹⁶⁾.

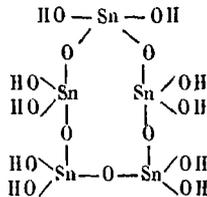
De ces derniers chiffres, Léo Vignon conclut, comme Musculus, à des condensations successives de l'acide stannique. La diminution de la quantité de chaleur dégagée après que l'acide stannique a été abandonné à lui-même ou chauffé, s'explique tout aussi bien par la transformation directe en acide métastannique.

Il n'existe donc aucune preuve de l'existence d'acides intermédiaires

(2)-10-274-1872. — ⁽⁵¹³⁾ MUSCULUS. An. Ch. Ph. (4)-13-95-1868. — ⁽⁵¹⁴⁾ THOMSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 143-497-1871. — ⁽⁵¹⁵⁾ THOMSEN. An. Ph. Chem. Pogg. 139-193-1870. — ⁽⁵¹⁶⁾ LEO VIGNON. C. R. 108-1049-1889. — ⁽⁵¹⁷⁾ TREADWELL. Lehrbuch der Analytischen Chemie

entre l'acide stannique et l'acide métastannique qui, eux, sont nettement distincts par leurs propriétés et par leurs sels.

Treadwell⁽⁵¹⁷⁾ admet pour l'acide métastannique une formule cyclique analogue à celle que Groth⁽⁵¹⁸⁾ a donné pour l'acide tétrasilicique. Cette formule est la suivante :



Acide stannique colloïdal. — Graham a obtenu l'acide stannique à l'état colloïdal, en soumettant à la dialyse, soit une solution de chlorure stannique additionnée de soude, soit une solution de stannate additionnée d'acide chlorhydrique, soit enfin une solution d'acide stannique dans le chlorure stannique. Par une diffusion prolongée, ou en facilitant, par addition d'un peu de teinture d'iode, l'élimination de la petite quantité d'alcali qui subsiste après une diffusion moins prolongée, on obtient de l'acide stannique liquide sur le dialyseur. Cet acide se coagule par addition d'acide chlorhydrique ou de divers sels. La chaleur le convertit en acide métastannique également soluble^(519 à 522).

ACIDE MÉTASTANNIQUE $\text{Sn}^5\text{O}^{14}\text{H}^2, 4\text{H}^2\text{O}$

Préparation. — On considère comme acide métastannique le produit obtenu en oxydant l'étain par l'acide azotique. Ce produit n'est, le plus ordinairement, qu'un mélange d'acides stannique et métastannique. Lorsque l'attaque de l'étain par l'acide azotique a lieu à basse température, l'acide obtenu est surtout de l'acide stannique. L'acide métastannique domine dans le produit lorsque l'attaque a lieu à température plus élevée. Aussi, tandis que Berzélius obtenait, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le produit de l'oxydation de l'étain par l'acide azotique, un composé distinct du chlorure stannique, Gay-Lussac affirmait qu'il ne se formait dans cette action que du chlorure stannique ordinaire, tout comme avec l'acide stannique.

Pour obtenir l'acide métastannique pur, il faut précipiter la solution d'un métastannate pur par un acide. On obtient le métastannate de sodium en dissolvant dans un peu de soude le produit brut de l'oxydation de l'étain par l'acide azotique, puis ajoutant à la solution un excès de

1-202-1902. — ⁽⁵¹⁸⁾ GROTH. Tabellarische Uebersicht d. Min. 198-1898. — ⁽⁵¹⁹⁾ GRAHAM. An. Chem. Pharm. Lieb. **121**-1-1867. — ⁽⁵²⁰⁾ GRAHAM. An. Ch. Ph. (4)-**3**-121-1864. — ⁽⁵²¹⁾ VAN BEMMELEN. Chem. Centr. Bl. (3)-**19**-1256-1888. — ⁽⁵²²⁾ VAN BEMMELEN. Z. anorg. Chem. **23**-111-1900. — ⁽⁵²³⁾ W. L. SCOTT. Chem. N. **22**-322-1870. — ⁽⁵²⁴⁾ CASSELMANN. An. Chem. Pharm.

soude concentrée qui précipite le métastannate, tandis que le stannate reste en solution.

On obtient encore l'acide métastannique : par hydrolyse à 60°, du métastannate de sodium ou du chlorure de métastannyle (R. Engel); par ébullition d'une solution diluée de chlorure stannique pur ou de chlorure stannique additionné d'acide azotique ^(525 à 524).

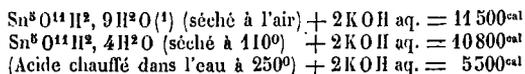
Propriétés. — L'acide métastannique, précipité à froid de la solution d'un métastannate, est gélatineux. Il a pour formule $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{10}$, $20\text{H}^2\text{O}$, ou, en tenant compte de ce qu'il est dimétallique, $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{11}\text{H}^2$, $19\text{H}^2\text{O}$. Il renferme donc la même quantité d'eau que l'acide stannique desséché par essorage; dans cet état, il est soluble dans l'ammoniaque.

Cet hydrate perd de l'eau à l'air et, après un certain temps, il répond à la composition SnO^2 , $2\text{H}^2\text{O}$, comme l'acide stannique; il doit par suite être formulé : $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{11}\text{H}^2$, $9\text{H}^2\text{O}$. Il présente le même état d'hydratation après avoir été conservé plusieurs mois sous l'eau. Desséché dans le vide sec, il renferme encore environ 11 pour 100 d'eau, comme l'acide stannique. Sa formule est alors $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{11}\text{H}^2$, $4\text{H}^2\text{O}$ [Frémy ⁽⁵⁴⁷⁾, Weber ⁽⁵⁰⁵⁾ et ⁽⁵²⁶⁻⁵²⁷⁾].

Dans ce dernier état, il constitue une poudre blanche insoluble dans l'eau, dans l'ammoniaque, dans les acides azotique et sulfurique étendus. L'acide chlorhydrique le dissout; un excès d'acide précipite de la solution du chlorure de métastannyle (R. Engel). L'acide sulfurique concentré et chaud le dissout; il se forme au moins partiellement du sulfate stannique qui, par hydrolyse à froid, donne de l'acide stannique ordinaire (Allen) ⁽⁵¹²⁾.

L'acide métastannique donne avec les bases des métastannates de formule $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{11}\text{M}^2$, $4\text{H}^2\text{O}$. Ces métastannates ne peuvent être obtenus à l'état anhydre. Le métastannate de sodium est moins soluble que le sel de potassium; c'est l'inverse de ce qui a lieu pour les stannates ⁽⁵³⁸⁾.

Chaleur de neutralisation (Léo Vignon) ⁽⁵¹⁶⁾ :



⁽¹⁾ $20\text{H}^2\text{O}$, par erreur (correspondance personnelle), dans le mémoire de Léo Vignon.

L'acide métastannique se transforme en composés de l'acide stannique : par fusion avec de la potasse; par ébullition prolongée dans une solution concentrée de potasse; en le chauffant avec de l'acide sulfurique concentré; par évaporation à sec en présence d'acide chlorhydrique. La quantité transformée, dans ce dernier cas, augmente avec le temps, l'excès d'acide et la température ⁽⁵⁰⁹⁾. La transformation ne se fait pas en présence d'acide tartrique ⁽⁵²⁹⁾.

Lieb. **83**-257-1852. — ⁽⁵²⁶⁾ THOMSON. *Annals of Philosophy* **10**-149. — ⁽⁵²⁷⁾ TSCHERMAK. *J. prakt. Chem.* **86**-554-1862. — ⁽⁵²⁸⁾ MOBERG. *Jahresb. Berzelius* **22**-144. — ⁽⁵²⁹⁾ ORDWAY. *Am. J. Sc.* (2)-**23**-220-1857. — ⁽⁵³⁰⁾ WITTEIN. *Jahresb.* **321**-1850. — ⁽⁵³¹⁾ ROSE. *Chimic analytique* **1**-248-1859. — ⁽⁵³²⁾ GUNNER JØRGENSEN. *Z. anorg. Chem.* **28**-140-1901. — ⁽⁵³³⁾ SCHEERER. *J. prakt. Chem.* (2)-**3**-472-1871. — ⁽⁵³⁴⁾ SCHEURER-KESTNER. *An. Ch. Ph.* (3)-**58**-471-1860. --

[R. ENGEL.]

ACIDE PARASTANNIQUE $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{II}}\text{II}^{\text{I}}, 2\text{H}^{\text{I}}\text{O}$

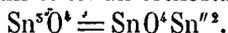
PRÉPARATION. — En maintenant de l'acide métastannique pendant plusieurs heures à 100° dans de l'eau bouillante, Berzélius a obtenu le corps qu'il avait appelé acide β et qui, depuis, a été confondu avec l'acide métastannique.

PROPRIÉTÉS. — Ce corps séché à l'air ne renferme plus que $7\text{H}^{\text{I}}\text{O}$. Ce n'est pas simplement un hydrate différent de l'acide métastannique, car lorsqu'on le dessèche dans le vide sec, il répond à la formule $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{II}}\text{II}^{\text{I}}, 2\text{H}^{\text{I}}\text{O}$, alors que, dans les mêmes conditions, l'acide métastannique a pour formule $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{II}}\text{II}^{\text{I}}, 4\text{H}^{\text{I}}\text{O}$. De plus, en combinant cet acide avec les bases ou avec l'acide chlorhydrique et en l'isolant de ces combinaisons, par hydrolyse ou par l'action d'un acide ou d'une base, on obtient, non pas l'acide métastannique, mais l'acide dont on est parti, avec 2 molécules d'eau de moins.

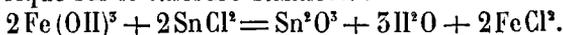
Le parastannate de potassium a pour formule $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{II}}\text{K}^{\text{I}}, 2$ ou $3\text{H}^{\text{I}}\text{O}$ (R. Engel).

Combinaisons des oxydes d'étain entre eux. — On a signalé les combinaisons des acides stannique et métastannique avec l'oxyde stanneux et la combinaison de l'acide métastannique avec l'acide stannique.

De plus, on a vu que l'oxyde stanneux chauffé au rouge, à l'abri de l'air, se décompose, en étain et en un orthostannate stanneux

**STANNATE STANNEUX** $\text{SnO}^{\text{I}}\text{Sn}^{\text{IV}}$

Cet oxyde intermédiaire a été obtenu par Fuchs⁽⁵³⁴⁾ en faisant agir l'hydrate ferrique sur le chlorure stanneux :



On le prépare encore en traitant une solution de chlorure stanneux saturée d'ammoniaque par du chlorure ferrique qu'on a eu soin de neutraliser, en y ajoutant de la potasse, jusqu'à ce qu'il reste dans la liqueur quelques flocons d'oxyde ferrique. On maintient le mélange, dans un flacon bouché, pendant quelques heures, à une température de 50° à 60° .

Masse blanche, gélatineuse, se dissolvant, à l'état humide, dans l'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique.

Calciné à l'abri de l'air, ce composé prend, par refroidissement, une teinte noire. Il correspond alors à la formule : $\text{Sn}^{\text{II}}\text{O}^{\text{I}} = \text{SnO}^{\text{I}}\text{Sn}^{\text{IV}}$.

MÉTASTANNATE STANNEUX $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{II}}$

Frémy a obtenu ce composé en faisant agir l'acide métastannique sur

(533) J. W. MALLET, J. Chem. Soc. 35-524-1879. — (536) RAYMANN et PREISS. An. Chem. Pharm.

le chlorure stanneux. C'est un précipité jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique, absorbant l'oxygène de l'air.

Desséché à l'abri de l'air, il devient brun en se déshydratant. Il répond alors à la formule : $\text{Sn}^5\text{O}^{11}\text{Sn}''$.

Le métastannate d'étain se dissout dans la potasse en donnant une liqueur jaune qui se décolore à l'ébullition.

La coloration jaune que donne le chlorure d'étain en présence de l'acide métastannique constitue une réaction sensible des sels stanneux et des composés métastanniques.

D'après Tschermak, le composé obtenu par l'action de l'acide métastannique sur le chlorure stanneux a, après dessiccation, la formule Sn^8O^{13} . On obtient encore ce composé jaune par l'action de l'acide azotique sur des lames d'étain et en ajoutant de l'hydrate stannique à du chlorure stanneux. Dans ce dernier cas, on obtient de plus un produit bleu qui n'a pas été isolé à l'état de pureté (Tschermak) ⁽⁵²⁷⁾.

Schiff assigne au métastannate stanneux la composition $\text{Sn}^7\text{O}^{15}, 4\text{H}^2\text{O}$. Ce serait le sel stanneux de l'acide $\text{Sn}^6\text{O}^{13}\text{H}^2, 4\text{H}^2\text{O}$. Lorsqu'on fait réagir, sur le chlorure stanneux, l'oxyde stannique anhydre, on obtiendrait un composé différent, d'abord gris, puis brun, de composition :



Métastannate stannique. — Ce composé se forme en abandonnant l'acide stannique à la dessiccation à l'air pendant un temps fort long. L'acide chlorhydrique le dissout en donnant un mélange de chlorure stannique et de chlorure de métastannyle (R. Engel).

Oxychlorures stanneux. — On obtient des oxychlorures stanneux par hydrolyse du chlorure stanneux et par l'action du chlorure stanneux sur l'hydrate stanneux.

Le chlorure stanneux, en solution étendue, surtout sous l'influence de la chaleur, donne un précipité blanc de composition : $\text{SnCl}^2, 4\text{SnO}, 6\text{H}^2\text{O}$.

Si à ce précipité, mis en suspension dans l'eau, on ajoute du chlorure stanneux, on le voit se transformer en une poudre cristalline qui se dissout à l'ébullition et se sépare par refroidissement en paillettes blanches de composition : $2\text{SnCl}^2, 3\text{SnO}, 6\text{H}^2\text{O}$.

Ce dernier corps traité lui-même par du chlorure stanneux concentré s'y dissout, surtout à chaud. A partir d'un certain degré de concentration, il se forme une masse blanche de formule $\text{SnCl}^2, \text{SnO}, 4\text{H}^2\text{O}$.

Tous ces oxychlorures sont décomposables par l'eau. A l'ébullition, il se précipite de l'oxyde d'étain anhydre (Ditte) ⁽⁵⁴⁸⁾.

Oxychlorures stanniques. — La plupart des oxychlorures stanniques qui ont été décrits sont mal définis comme composés distincts. Ainsi Weber ⁽⁵⁰⁵⁾ décrit un composé $\text{Sn}^4\text{O}^6\text{Cl}^4 = \text{SnCl}^4 3\text{SnO}^2$ qu'il obtient,

Lieb. 223-323-1884. — ⁽⁵²⁷⁾ WÖCHTER. J. prakt. Chem. 30-326-1843. — ⁽⁵³⁸⁾ SIMON. Reperto-

en soumettant à l'évaporation lente une dissolution d'acide métastannique dans l'acide chlorhydrique. Or, on sait aujourd'hui que l'acide chlorhydrique concentré transforme lentement le chlorure métastannique en chlorure stannique. D'après son mode de production, le composé obtenu par Weber ne peut être qu'un mélange de chlorure de métastannyle et de chlorure stannique.

Weber admet la série suivante d'oxychlorures : SnCl^4 , 5SnO^2 ; SnCl^4 , 4SnO^2 , $7\text{H}^2\text{O}$; SnCl^4 , 5SnO^2 , $5\text{H}^2\text{O}$, qu'il a obtenus soit par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide stannique, soit en dissolvant les hydrates stanniques dans le chlorure stannique.

L'acide métastannique se dissout dans le chlorure stanneux acide et chaud. Par refroidissement, on obtient une masse composée de petits cristaux nacrés, solubles dans l'eau et dans l'alcool, renfermant $\text{Sn}^8\text{Cl}^{14}\text{O}^8$, $10\text{H}^2\text{O}$ (Tschermak) ⁽⁵²⁷⁾. On peut considérer ce composé comme un oxychlorure stannoso-stannique, 4SnO^2 , 3SnCl^4 , SnCl^2 .

J.-W. Mallet ⁽⁵³⁸⁾ a observé à la surface d'une solution ancienne de chlorure stanneux une masse gélatineuse jaunâtre. Il assigne à ce composé la composition $\text{SnO}(\text{OH})\text{Cl}$ et l'a désigné sous le nom inexact d'acide chlorostannique. Ce corps n'a pu être reproduit.

En chauffant le chlorure stanneux anhydre dans de l'oxygène à 500° , on obtient le composé SnOCl^2 : $\text{SnCl}^2 + \text{O} = \text{SnOCl}^2 = + 50400$ cal. On obtient le même composé en chauffant l'oxyde stanneux dans le chlore : $\text{SnO} + \text{Cl}^2 = \text{SnOCl}^2 = + 62200$ cal. (Berthelot). Un oxychlorure de même composition s'obtiendrait en évaporant à 50° ou 60° une solution aqueuse de chlorure stannique qui s'hydrolyse ⁽⁵²⁴⁾; en dissolvant, molécule à molécule l'acide stannique dans une dissolution de chlorure stannique ⁽⁵³⁴⁾; en oxydant le chlorure stanneux par l'acide azotique, par l'acide chromique ⁽⁵³¹⁾ ou par le chlorate de potassium en solution acide ⁽⁵³⁰⁾.

CHLORURE DE MÉTASTANNYLE $\text{Sn}^5\text{O}^6\text{Cl}^2$, $4\text{H}^2\text{O}$

Historique. — Berzélius a observé, en 1812, que les solutions chlorhydriques d'acide métastannique présentent, avec les réactifs, d'autres caractères que les solutions chlorhydriques d'acide stannique. On a observé, d'autre part, que les solutions étendues de chlorure stannique, après un certain temps, possèdent les propriétés des solutions chlorhydriques d'acide métastannique (Frémy, Rose, Löwenthal) et l'on a distingué les deux solutions sous les noms de solutions^a du chlorure α et de solutions du chlorure β .

Au point de vue des causes de cette différence de propriétés, on a émis les opinions suivantes :

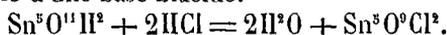
Le chlorure β est un polymère du chlorure α (Frémy, Musculus).

Le chlorure β n'est pas un composé chimique proprement dit. La dissolution dite du chlorure β est une dissolution d'acide métastannique dans l'acide chlorhydrique, sans qu'il y ait combinaison entre les deux corps (Rose).

Le chlorure α correspond à un acide stannique amorphe; le chlorure β à un acide cristallisé ⁽⁵³⁰⁾.

Le chlorure β est une modification du chlorure α ⁽⁵²¹⁾.

R. Engel a isolé le chlorure β et établi qu'il constitue le chlorure de métastannyle $\text{Sn}^5\text{O}^9\text{Cl}^2$. L'acide métastannique, qui, en présence des bases fortes, se manifeste comme un acide bimétallique, joue donc, en présence des acides, le rôle d'une base biacide.



Les solutions anciennes de chlorure stannique, lorsqu'elles sont suffisamment étendues, renferment le même composé qui s'y est formé par l'hydrolyse du chlorure stannique d'après l'équation :



Cette hydrolyse est rapide à chaud. Les solutions concentrées de chlorure stannique ne subissent pas d'altération.

Préparation. — On fait agir de l'acide azotique de densité 1,5 à 1,4 sur des baguettes d'étain, en évitant une élévation de température qui pourrait produire de l'acide parastannique. A 400 grammes du produit ainsi obtenu, on ajoute 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 22° Baumé. On obtient une masse gommeuse qu'on étend de 200 centimètres cubes d'eau; on filtre et l'on précipite par un volume d'acide chlorhydrique égal au volume du liquide filtré. On laisse déposer le précipité de chlorure de métastannyle, on le lave avec de l'acide chlorhydrique à 22° Baumé, étendu de son volume d'eau; on enlève ainsi tout le chlorure stannique. On dessèche le produit d'abord sur des plaques de terre poreuse, puis à l'air ou dans le vide en présence d'acide sulfurique et de fragments de potasse pour fixer l'eau et l'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Le chlorure de métastannyle est en masses vitreuses translucides. Il renferme 9 ou 4 molécules d'eau, suivant qu'il a été desséché à l'air ou dans le vide sec. Il est soluble dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. En étendant d'eau sa solution concentrée, il s'hydrolyse en acide chlorhydrique et acide métastannique.

La solution de chlorure métastannique précipite par l'acide chlorhydrique; le chlorure stannique, au contraire, est très soluble dans l'acide chlorhydrique, avec lequel il se combine pour donner l'acide chlorostannique.

L'azotate ammonique, les sulfates de sodium et de potassium précipitent de l'acide métastannique de la solution du chlorure métastannique; ces sels ne précipitent la solution de chlorure stannique que

⁽⁵³⁰⁾ RAMMELSBERG. An. Ph. Chem. Pogg. 44-567-1838. — ⁽⁵³¹⁾ DITTE. C. R. 96-1790-1883.

lorsque celle-ci est étendue et chaude, circonstances dans lesquelles le chlorure stannique se transforme en chlorure métastannique. Aussi la précipitation du chlorure stannique par l'azotate ammonique, donnée comme procédé de dosage de l'étain, a-t-elle été niée par Neumann⁽⁵¹⁰⁾ qui opérerait, sans doute, sur des solutions de chlorure stannique assez concentrées pour n'être plus hydrolysées.

L'acide sulfurique étendu ne précipite pas le chlorure de métastannyle. Ce caractère, donné par Rose⁽⁵⁵¹⁾, appartient au chlorure de parastannyle. Rose constate d'ailleurs que, dans certaines circonstances, non précisées, la réaction peut ne pas se manifester.

La potasse précipite de l'acide métastannique, des solutions de chlorure de métastannyle; un léger excès redissout le précipité; un plus grand excès donne un précipité de métastannate de potassium insoluble dans un excès de potasse. Le stannate de potassium est beaucoup plus soluble en présence d'un excès de potasse; ce n'est donc que dans les solutions très concentrées de chlorure stannique que l'addition progressive de potasse donne, après avoir redissous l'oxyde formé d'abord, un précipité de stannate.

La soude précipite le chlorure de métastannyle sans redissoudre le précipité; il se forme du métastannate de sodium. Elle redissout le précipité formé dans le chlorure stannique.

L'hydrogène sulfuré donne un précipité de sulfure stannique dans les solutions métastanniques, mais avec une grande lenteur et à l'état colloïdal. La chaleur active la réaction; l'addition de sels ionisables précipite le sulfure colloïdal.

Le chlorure stanneux donne une coloration brune dans les solutions de chlorure métastannique peu acides.

CHLORURE DE PARASTANNYLE $\text{Sn}^5\text{O}^9\text{Cl}^3, 2\text{H}^2\text{O}$

PRÉPARATION. — L'acide parastannique se combine avec l'acide chlorhydrique concentré, sans s'y dissoudre. La masse desséchée sur une plaque poreuse se dissout dans l'eau en donnant une solution opalescente qui s'hydrolyse rapidement.

PROPRIÉTÉS. — En présence de peu d'acide chlorhydrique, la solution est plus stable.

L'acide chlorhydrique la précipite.

L'acide sulfurique dilué y donne un abondant précipité, contrairement à ce qui se passe avec les solutions de chlorure de métastannyle.

L'hydrogène sulfuré ne précipite plus ces solutions. Un excès d'une solution saturée d'hydrogène sulfuré détermine dans les solutions de chlorure de parastannyle un précipité blanc qui ne renferme pas de soufre. C'est de l'acide parastannique^(510, 552).

— (542) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 95-169-1855. — (543) SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg.

Le chlorure de parastannyle répond à la formule $\text{Sn}^{\text{II}}\text{O}^{\text{II}}\text{Cl}^{\text{II}}$, $2\text{H}^{\text{II}}\text{O}$ après dessiccation dans le vide. Il renferme donc deux molécules d'eau de moins que le chlorure de métastannyle (R. Engel).

Lorsqu'on chauffe, avec précaution, pour ne pas l'hydrolyser, une solution chlorhydrique de chlorure de métastannyle, elle acquiert les propriétés des solutions de chlorure de parastannyle.

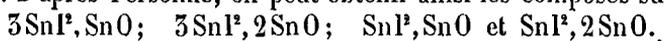
Chlorate stanneux. — Il s'obtient par l'action d'une solution d'acide chlorique sur l'oxyde stanneux à très basse température. Très instable, ce corps se décompose avec explosion au sein du liquide (⁵³⁷).

Oxybromures stanniques. — On a signalé les composés : $\text{Sn}^{\text{III}}\text{Br}^{\text{VI}}\text{O}$, $12\text{H}^{\text{II}}\text{O}$ et $\text{Sn}^{\text{III}}\text{Br}^{\text{VI}}\text{O}^{\text{II}}$, $10\text{H}^{\text{II}}\text{O}$ (⁵³⁸).

Bromate stanneux. — En précipitant une solution de chlorure stanneux par du bromate de potassium, on obtient un précipité blanc jaunâtre de bromate stanneux (⁵³⁸).

Bromate stannique. — Il a été obtenu par l'action de l'acide bromique sur l'acide stannique (⁵³⁹).

Oxyiodures stanneux. — L'eau hydrolyse l'iodure stanneux à froid et surtout à chaud. Il se forme d'abord un précipité soyeux ou, suivant la quantité d'eau, des précipités pulvérulents jaune clair d'oxyiodures. D'après Personne, on peut obtenir ainsi les composés suivants :



Tous ces corps sont décomposés par l'eau en oxyde d'étain et acide iodhydrique (⁵⁷⁵).

Iodate stanneux. — Poudre blanche qu'on obtient en versant goutte à goutte une solution de chlorure stanneux dans une solution d'iodate de sodium. Ce sel se décompose lentement en donnant de l'iode et de l'acide stannique (Rammelsberg) (⁵⁴⁰).

SULFURE STANNEUX $\text{SnS} = 150,56$ (Sn : 78,70; S : 21,20)

Préparation. — On obtient le sulfure stanneux : 1° en chauffant à diverses reprises, au rouge, de l'étain en limaille avec du soufre. On distille le produit brut obtenu dans un courant d'hydrogène pur et sec. Au rouge vif, il donne des vapeurs vertes qui se condensent dans les parties froides du tube, en lames minces et brillantes (Ditte) (⁵³⁷).

2° En dissolvant le sulfure stanneux obtenu par précipitation, après dessiccation préalable, dans du chlorure stanneux anhydre en fusion. Par refroidissement, il se sépare des lamelles cristallines de sulfure stanneux qu'on lave à l'acide chlorhydrique faible (Schneider) (⁵⁴²).

127-624-1866. — (⁵⁴⁴) KÜHN. An. Chem. Pharm. Lieb. 84-110-1852. — (⁵⁴³) REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-1-129-1841. — (⁵⁴⁶) ELSNER. J. prakt. Chem. 17-233-1859. — (⁵⁴⁷) MOURLOT. An. Ch. Ph. (7)-17-510-1899. — (⁵⁴⁸) MOURLOT. C. R. 124-768-1897. — (⁵⁴⁹) H. ROSE. An. Ph.

3° Par l'action du soufre sur le chlorure stanneux fondu; il se forme, en même temps, du chlorure stannique⁽⁵⁴⁵⁾.

4° En chauffant de l'étain avec du pentasulfure de sodium⁽⁵⁴⁴⁾.

Propriétés physiques. — Le sulfure stanneux cristallisé dans le chlorure stanneux est en lamelles grises, douces au toucher, insolubles dans l'eau, de densité 4,973⁽⁵⁴²⁾.

Il fond au rouge et augmente considérablement de volume en se solidifiant.

Il émet des vapeurs à sa température de fusion et peut être distillé. Le sulfure stanneux distillé a pour densité $D_0 = 5,0802$ (Ditte).

Chaleur spécifique : 0,0837 (de 13° à 98°) (Regnault)⁽⁵⁴⁵⁾.

Propriétés chimiques. — Le sulfure stanneux, sous l'influence de la chaleur, subit une dissociation partielle qui augmente avec la température. Lorsqu'on le distille dans un courant d'hydrogène, on observe, en effet, la formation d'un peu d'hydrogène sulfuré et d'étain métallique^(541, 546-547). Il n'est pas décomposé par la chaleur du four électrique (Mourlot)⁽⁵⁴⁸⁾.

Chauffé dans un courant de vapeur d'eau, il s'oxyde en bioxyde d'étain; il se dégage de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré.

Le chlore, à la température ordinaire, le transforme en chlorures stanneux et stanniques.

L'hydrogène phosphoré réagit à chaud sur le sulfure stanneux avec formation d'hydrogène sulfuré, de phosphore et d'étain (Rose)⁽⁵⁴⁹⁾.

Par fusion avec le cyanure de potassium, on obtient de l'étain métallique et du sulfostannate de potassium (Rose)⁽⁵⁵⁰⁾.

Chauffé avec le carbonate de sodium, le sulfure stanneux subit une réduction partielle à l'état métallique (Berthier)⁽⁵⁵¹⁾.

L'acide azotique oxyde rapidement le sulfure anhydre amorphe en oxyde stannique; il n'attaque que difficilement le sulfure cristallisé, même à l'ébullition.

L'acide chlorhydrique sec n'attaque pas le sulfure stanneux à la température ordinaire. A température plus élevée, il y a réaction; il se forme de l'hydrogène sulfuré et du chlorure stanneux.

L'acide chlorhydrique en solution attaque le sulfure stanneux à froid, dès que la solution renferme 83 grammes d'acide anhydre par litre. L'attaque est plus rapide avec les solutions plus concentrées; au bout d'un certain temps la réaction cesse, l'équilibre étant établi entre l'acide chlorhydrique, l'acide sulfhydrique, le chlorure et le sulfure stanneux que renferme la liqueur. L'attaque a lieu à chaud avec des liqueurs plus diluées (Ditte)⁽⁵⁵²⁻⁵⁵³⁾.

Chem. Pogg. 24-335-1852. — ⁽⁵⁵⁰⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 94-104-1854. — ⁽⁵⁵¹⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-3-169-1826. — ⁽⁵⁵²⁾ DITTE. C. R. 97-42-1885. — ⁽⁵⁵³⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 106-652-1859. — ⁽⁵⁵⁴⁾ DITTE. C. R. 94-864-1882. — ⁽⁵⁵⁵⁾ DITTE. C. R. 94-792-1882. — ⁽⁵⁵⁶⁾ F. MOLLWO PERKIN. Chem. Centr. Bl. (5)-10-175-1904. — ⁽⁵⁵⁷⁾ RASCHIG. Ber. Chem. Gesell. 17-697-1884. — ⁽⁵⁵⁸⁾ WOLFF. Crelles chemical Journal 1-149-1771. —

SULFURE STANNEUX HYDRATÉ

Préparation. — On obtient, en précipitant une solution d'un sel stanneux par l'hydrogène sulfuré, un précipité brun de sulfure stanneux hydraté. Il faut avoir soin, dans cette préparation, d'éviter l'action de l'air qui transformerait une partie du sel stanneux en sel stannique, d'où formation simultanée de sulfure stannique.

Propriétés. — Le sulfure stanneux hydraté est une poudre de couleur marron. Desséché, dans le vide, à 20°, il répond à la formule $3\text{SnS}, \text{H}^2\text{O}$. Sous l'action de la chaleur, il perd son eau.

Chauffé au contact de l'air, le sulfure stanneux amorphe brûle et se transforme en oxyde stannique.

L'acide azotique l'oxyde à froid en oxyde stannique.

L'acide chlorhydrique en solution le dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré, dès que cette solution renferme 40 grammes d'acide anhydre par litre. L'équilibre s'établit comme pour le sulfure stanneux cristallisé entre les divers corps que renferme la liqueur (Ditte) ⁽⁵⁵²⁻⁵⁵³⁾. A 100° une solution d'acide chlorhydrique à 10 gr. d'acide anhydre par litre réagit encore sur le protosulfure.

Les sulfures de potassium et de sodium agissent sur le sulfure stanneux d'une manière comparable à l'action des bases caustiques sur l'oxyde stanneux. Tant que la solution de sulfure de potassium, par exemple, ne renferme pas plus de 200 gr. de K^2S par litre, elle n'attaque pas le sulfure stanneux. Quand ce degré de concentration est dépassé, il se forme de l'étain et un sulfostannate; le dédoublement du sulfure stanneux, sous l'action d'une solution de sulfure de potassium, est d'autant plus rapide que la concentration est plus grande et la température plus élevée. Avec les solutions très concentrées, la réaction est plus compliquée, car alors l'étain réagit lentement sur le sulfure en dégageant de l'hydrogène sulfuré (Ditte) ⁽⁵⁴⁴⁻⁵⁵⁵⁾.

Le sulfure ammoniacal incolore est sans action sur le sulfure stanneux; mais au contact de l'air ou sous l'action du sulfure ammoniacal jaune (c'est-à-dire du polysulfure ammoniacal) le sulfure stanneux se dissout à l'état de sulfostannate.

Si l'on fait agir une base caustique sur du sulfure stanneux en suspension dans l'eau, il y a décomposition partielle en oxyde stanneux et sulfure stanneux. L'action est limitée par la réaction inverse du sulfure de potassium sur l'oxyde stanneux. Cette décomposition est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée ou la température plus élevée. Une solution concentrée de base caustique détruit rapidement le sulfure stanneux avec formation d'étain métallique, de stannate et de sulfostannate alcalin (Ditte, Perkin) ⁽⁵⁵⁶⁾.

⁽⁵⁵⁹⁾ PELLETIER. An. Ch. Ph. [1]-13-280-1792. — ⁽⁵⁶⁰⁾ PROUST. N. Gehlen 1-250-1805. —

L'ammoniaque n'agit que faiblement sur le sulfure stanneux à l'abri de l'air.

Une solution de chlorure cuivreux dans le chlorure de sodium réagit sur le sulfure stanneux; il se forme du chlorure stanneux et du sulfure cuivreux (Raschig)⁽⁵⁵⁷⁾.

Sesquisulfure d'étain $\text{Sn}^{\text{II}}\text{S}^{\text{III}}$. — Ce sulfure, qu'on peut considérer comme un sulfostannate stanneux $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}^{\text{III}}\text{Sn}^{\text{II}}$ analogue à l'oxyde intermédiaire $\text{Sn}^{\text{II}}\text{O}^{\text{III}}$, se forme en chauffant au rouge sombre du sulfure stanneux avec un excès de soufre.

C'est une masse jaune grisâtre, à aspect métallique. Elle perd une partie de son soufre au rouge blanc, en régénérant le sulfure stanneux.

L'acide chlorhydrique l'attaque avec formation de chlorure stanneux et d'hydrogène sulfuré; il reste du sulfure stannique.

SULFURE STANNIQUE $\text{SnS}^{\text{II}} = 182,56$; (Sn : 64,9; S : 35,1)

Préparation. — On mélange intimement un alliage composé de 12 parties d'étain et de 6 parties de mercure avec 7 parties de soufre et 6 parties de chlorure ammonique; on chauffe le mélange lentement jusqu'au rouge sombre dans un matras à long col. Il se sublime du sulfure et des chlorures de mercure, du chlorure d'étain, du chlorure ammonique. On maintient la chaleur jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs blanches. Au fond du matras reste une couche de sulfure stannique⁽⁵⁶⁰⁾.

On peut aussi préparer l'or mussif, en saturant d'anhydride sulfureux une solution de 4 parties de chlorure stanneux dans 20 parties d'eau additionnée de 2 parties d'acide chlorhydrique. Le précipité obtenu, lavé et desséché, se sublime, par la chaleur, en donnant de l'or mussif⁽⁵⁶²⁾.

Formation. — Le sulfure stannique, qui porte encore le nom d'*or mussif*, s'obtient par l'action directe, à chaud, du soufre sur l'étain. Mais comme la chaleur le décompose, il faut empêcher, dans sa préparation, une trop grande élévation de température. On y arrive en ajoutant au mélange des composés volatils qui absorbent de la chaleur en se volatilisant, ou en déterminant, dans la réaction, la formation de semblables composés.

On l'a obtenu :

1° En chauffant le sulfure stanneux avec du sublimé corrosif : il se volatilise du chlorure stannique et du sulfure de mercure (Woulf)⁽⁵⁵⁸⁾.

2° Par l'action de la chaleur sur un mélange de sulfure stanneux et de sulfure mercurique; il se volatilise du mercure (Pelletier)⁽⁵⁵⁹⁾.

3° En chauffant du soufre avec du chlorostannite d'ammonium : il se dégage du chlorure ammonique et du sulfure stannique (Proust)⁽⁵⁶⁰⁾.

⁽⁵⁵⁸⁾ KLETZINSKY. Polyt. J. Dingler **174**-245-1864. — ⁽⁵⁵⁹⁾ HOUSTON. Chem. N. **24**-177-1871. — ⁽⁵⁶⁰⁾ SKEY. Chem. N. **23**-291-1871. — ⁽⁵⁶⁵⁾ W. R. LANG et C. M. CARSON. J. Soc.

D'après Schneider, il ne se formerait dans cette réaction que du sulfure stanneux⁽⁵⁴²⁾.

4° En dirigeant à travers un tube chauffé au rouge des vapeurs de chlorure stannique mélangés d'hydrogène sulfuré.

Propriétés physiques. — Le sulfure stannique est en paillettes hexagonales, brillantes, d'un jaune d'or, brunissant à chaud, insolubles dans l'eau⁽⁵⁶³⁻⁵⁶⁴⁾. $D = 4,5$.

Sa chaleur spécifique est 0,119 (Regnault)⁽⁵⁶⁶⁾.

Propriétés chimiques. — Au rouge, le sulfure stannique perd du soufre et se transforme en sesquisulfure ou en sulfure stanneux⁽⁵⁶⁷⁾. Le chlore et l'iode l'attaquent à chaud avec formation de chlorosulfure ou d'iodo-sulfure d'étain^(524, 568).

Chauffé à l'air, le sulfure stannique brûle ; il se dégage de l'anhydride sulfureux et il reste de l'oxyde stannique.

Le perchlorure de phosphore réagit au rouge sombre sur le sulfure stannique ; il se produit du sublimé corrosif, du sulfochlorure de phosphore, du pentasulfure de phosphore et du sulfophosphure d'étain.

Chauffé au rouge avec de l'azotate de potassium, il s'oxyde en sulfate et stannate de potassium avec explosion. Il réduit à chaud la litharge en donnant du plomb et de l'oxyde stanneux.

Les acides chlorhydrique et azotique sont sans action sur le sulfure stannique ; l'eau régale l'oxyde (Rose)⁽⁵⁵³⁾.

Les bases caustiques le dissolvent avec formation d'un mélange de stannates SnO^3M^3 et de sulfostannates SnS^3M^3 . Il déplace, à l'ébullition, l'acide carbonique, des solutions de carbonates alcalins. Avec les sulfures alcalins il donne des sulfostannates⁽⁵⁶⁹⁻⁵⁷⁶⁾, sels analogues aux stannates, et avec les sélénieux alcalins des sélénio-stannates.

L'ébullition avec les sels ammoniacaux le transforme en oxyde stannique (de Clermont)⁽⁵⁷⁷⁾.

Les usages de l'or mussif ont été indiqués. Il peut être déposé sur les surfaces métalliques, auxquelles il donne des nuances variées suivant l'intensité du dépôt⁽⁵⁷⁸⁾.

SULFURE STANNIQUE HYDRATÉ

Préparation. — On prépare le sulfure stannique hydraté : 1° en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution peu acide de chlorure stannique ; 2° en décomposant un sulfostannate par l'acide chlorhydrique. Le sulfure stannique ainsi préparé est souvent mélangé d'acide stannique ; il est alors presque blanc (Barfœd).

Chem. Ind. 21-1018-1902. — ⁽⁵⁶⁶⁾ REGNAULT. An. Ch. Ph. (3)-1-129-1841. — ⁽⁵⁶⁷⁾ GAY-LUSSAC. An. Ch. Ph. (2)-1-44-1816. — ⁽⁵⁶⁸⁾ SCHNEIDER. J. prakt. Chem. 79-419-1860. — ⁽⁵⁶⁹⁾ HÖRING. Jahresb. 335-1851. — ⁽⁵⁷⁰⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-20-138-1822. — ⁽⁵⁷¹⁾ BERZÉLIUS. An. Ch. Ph. (2)-32-60-1826. — ⁽⁵⁷²⁾ DITTE. C. R. 95-641-1882. — ⁽⁵⁷³⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 138-604-1869. — ⁽⁵⁷⁴⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem. Pogg. 139-661-1870. — ⁽⁵⁷⁵⁾ DITTE. C. R. 94-1419-1882. — ⁽⁵⁷⁶⁾ KÜHN. An. Chem. Pharm. Lieb. 84-110-1852. —

L'hydrogène sulfuré ne précipite que lentement le chlorure métastannique. Si la solution est étendue, le précipité est surtout de l'acide métastannique; en solution plus concentrée, le chlorure métastannique donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité de sulfure métastannique, jaune brun, qui devient presque noir par la dessiccation (Barfoed). Ce sulfure métastannique contient, lorsqu'il a été séché à l'air, $2\text{H}^2\text{O}$ par molécule de SnS^3 et $4\text{H}^2\text{O}$ seulement après dessiccation à 140° ⁽⁵⁷⁹⁾.

Propriétés. — Le sulfure stannique est jaune citron, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus.

Il renferme, après dessiccation à l'air, 2 molécules d'eau qu'il perd par la chaleur.

L'acide chlorhydrique le dissout à chaud.

Il se dissout dans les bases caustiques en donnant un mélange de stannates et de sulfostannates et dans les sulfures alcalins en donnant des sulfostannates. La solution de sulfostannate ammonique, traitée par l'eau oxygénée, s'oxyde, se décolore et par ébullition, surtout après addition d'azotate ammoniacque, laisse déposer tout l'étain à l'état d'hydrate stannique.

On a cherché à isoler l'acide sulfostannique SnS^5H^2 dont dérivent les sulfostannates SnS^5M^2 , comme les stannates SnO^5M^2 dérivent de l'acide stannique SnO^5H^2 .

On l'obtiendrait dans la précipitation des sulfostannates par l'acide acétique, sous forme d'un précipité brun ⁽⁵⁷⁶⁾.

En additionnant d'oxalate ammonique une solution de chlorure stannique et faisant passer dans le mélange un courant d'hydrogène sulfuré, on n'obtient de précipité qu'après un temps assez long; la liqueur devient brune. La formation de semblables solutions brunes s'observe dans diverses circonstances. Storch admet qu'elles renferment l'acide SnS^5H^2 ou l'acide $\text{Sn}^2\text{S}^5\text{H}^2$ ⁽⁵⁸⁰⁾.

Tétrachlorure de soufre et chlorure stannique SnCl^4 , 2SCl^4 . — On obtient ce composé : par l'action directe du chlore sur les sulfures stannique et stanneux; en faisant réagir le protochlorure de soufre S^3Cl^2 sur le chlorure stannique (il se forme du tétrachlorure de soufre, qui se combine avec le chlorure stannique, et du soufre).

Ce composé est en cristaux jaunes, fusibles et sublimables vers 50° , déliquescents, décomposables vers 50° en chlore, chlorure stannique et protochlorure de soufre. Il donne des fumées blanches à l'air. L'eau le décompose en chlorure stannique, acide chlorhydrique et anhydride sulfureux; si la température s'élève, il y a, en même temps, dépôt de soufre. L'acide azotique, même étendu, l'oxyde avec formation d'acide sulfurique ⁽⁵⁸¹⁻⁵⁸²⁾.

⁽⁵⁷⁷⁾ PH. DE CLERMONT. B. Soc. Ch. (2)-31-485-1879. — ⁽⁵⁷⁸⁾ C. PUSCHER. Polyt. J. Dingler. 195-575-1870. — ⁽⁵⁷⁹⁾ SCHEERER. J. prakt. Chem. (2)-3-472-1871. — ⁽⁵⁸⁰⁾ L. STORCH. Chem. Centr. Bl. (4)-1-(2)-313-1889. — ⁽⁵⁸¹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 42-517-1857. — ⁽⁵⁸²⁾ CASSELMANN.

Sulfure stannique et chlorure stannique $\text{SnS}^2, 2\text{SnCl}^4$. — En saturant le chlorure stannique par de l'hydrogène sulfuré sec, il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'on obtient un liquide que Dumas considère comme étant le composé $\text{SnS}^2, 2\text{SnCl}^4$. La chaleur le décompose en chlorure et sulfure stanniques. Si l'on verse lentement ce liquide dans l'eau, il se précipite du sulfure stannique et il reste en solution du chlorure stannique⁽⁵⁸⁵⁾.

Chlorure stannique et hydrogène sulfuré. — Dans l'action de l'hydrogène sulfuré sec sur le chlorure stannique, Coldrige a obtenu un peu d'un pentasulphhydrate $\text{SnCl}^4, 5\text{H}^2\text{S}$ en cristaux blancs⁽⁵⁸⁶⁾. II. Rose et Dumas n'ont pas observé la formation de ce composé.

Iodosulfure stannique SnS^2I^4 . — En chauffant, dans un courant d'anhydride carbonique, une molécule de sulfure stannique avec deux atomes d'iode, la masse se liquéfie, puis donne un sublimé cristallin rouge de composition SnS^2I^4 .

Ce composé est soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme; par évaporation de ces dissolvants, il se dépose en beaux cristaux. Il est décomposable par l'eau, par les acides et par les bases.

Le sulfure stannique précipité et desséché donne le même composé lorsqu'on le soumet à l'action de l'iode en solution dans le sulfure de carbone; dans les mêmes conditions, l'or mussif reste inaltéré (Schneider)⁽⁵⁸⁸⁾.

Oxysulfure stannique. — En précipitant par de l'acide sulfurique dilué une dissolution de sulfure stannique dans l'ammoniaque, on obtient un précipité presque blanc, soluble dans le carbonate ammonique de composition $\text{Sn}^2\text{S}^2\text{O} + x\text{H}^2\text{O}$ ⁽⁵⁸⁴⁾.

Hyposulfite stanneux. — En dissolvant de l'étain ou du sulfure stanneux dans l'acide sulfureux, la solution renfermerait de l'hyposulfite stanneux, qui n'a pas été isolé⁽⁵⁸⁵⁻⁵⁸⁶⁾.

Sulfite stanneux. — La dissolution de l'étain dans l'acide sulfureux renferme surtout du sulfite d'étain d'après Berzélius. On l'obtient, sous forme d'un précipité blanc pulvérulent, en ajoutant une solution de sulfite d'ammonium ou de sodium à une solution de chlorure stanneux. Chauffé au sein de la liqueur, le sulfite stanneux se transforme en un sel basique⁽⁵⁸⁸⁾.

Dithionate stanneux $\text{S}^2\text{O}^6\text{Sn}$. — On l'obtient en solution, en dissolvant de l'hydrate stanneux fraîchement précipité dans l'acide dithionique. Il n'a pas été isolé⁽⁵⁸⁹⁾.

An. Chem. Pharm. Lieb. **83**-257-1852. — ⁽⁵⁸⁵⁾ DUMAS. J. Chim. Méd. 748-1852. — ⁽⁵⁸⁴⁾ SCHMIDT. Deuts. Chem. Gesell. **27**-2759-1894. — ⁽⁵⁸⁶⁾ FOURCROY et VAUQUELIN. An. Ch. Ph. (1)-**24**-229-1797. — ⁽⁵⁸⁶⁾ FORDOS et GÉLIS. C. R. **16**-1070-1845. — ⁽⁵⁸⁸⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (3)-**7**-81-1843. — ⁽⁵⁸⁹⁾ BOUQUET. J. de Pharm. (3)-**11**-459-1847. — ⁽⁵⁹⁰⁾ FORDOS et GÉLIS. C. R. **15**-920-1842. — ⁽⁵⁹¹⁾ BASSET. Chem. N. **53**-172-1886. — ⁽⁵⁹²⁾ MARIENAC. An. Min. (5)-**12**-54-1857. —

Tétrathionate stanneux. — On l'a obtenu en précipitant le chlorure stanneux par l'acide tétrathionique (Fordos et Gélis)⁽⁵⁹⁰⁾.

Sulfate stanneux SO^4Sn . — On a obtenu le sulfate stanneux :

1° En chauffant le chlorure stanneux avec de l'acide sulfurique (Berthollet).

2° En dissolvant à chaud, jusqu'à saturation, de l'hydrate stanneux fraîchement précipité dans de l'acide sulfurique étendu. Par refroidissement, le sulfate stanneux cristallise (Bouquet)⁽⁵⁸⁹⁾.

3° En précipitant le chlorure stanneux en solution concentrée par l'acide sulfurique (Bouquet), ou par le sulfate ammoniac, à l'abri du contact de l'air⁽⁴⁰¹⁾.

4° En faisant réagir à chaud de l'acide sulfurique assez concentré sur l'étain. L'action ne commence qu'avec un acide de composition voisine de la formule $\text{SO}^4\text{H}^2, 6\text{H}^2\text{O}$. Un mélange d'un volume d'acide sulfurique, de deux volumes d'acide azotique et de trois volumes d'eau dissout rapidement l'étain avec formation de sulfate stanneux et dégagement de protoxyde d'azote (Basset)⁽⁵⁹¹⁾.

5° En oxydant les sulfures d'étain par l'oxyde mercurique au rouge sombre.

Le sulfate stanneux est en petites aiguilles ou en lamelles incolores. Il est plus soluble à chaud qu'à froid. Il donne des composés cristallisés avec les sulfates de potassium et d'ammonium (Marignac)⁽⁵⁹³⁾.

L'eau le décompose partiellement en un sulfate basique $\text{SO}^4\text{Sn}, \text{SnO}, 3\text{H}^2\text{O}$. La chaleur le décompose en anhydride sulfureux et oxyde stanneux. Chauffé dans un courant d'hydrogène, le sulfate stanneux est réduit à l'état métallique avec formation d'un peu de sulfure stanneux⁽⁵⁹⁴⁾.

Chlorosulfate d'étain et de potassium $\text{SnCl}^2, 4(\text{SO}^4\text{Sn}, \text{SO}^4\text{K}^2)$. — Petits cristaux ayant la forme d'un prisme hexagonal régulier, obtenu en mélangeant des solutions diluées et chaudes de chlorure stanneux et de sulfate de potassium (Marignac).

Sulfate stannique $\text{SO}^4\text{Sn}, 2\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare à l'état anhydre en attaquant de l'étain par trois fois son poids d'acide sulfurique concentré et bouillant, puis chassant l'excès d'acide par la chaleur⁽²⁹⁸⁾.

On l'obtient en solution en dissolvant l'acide stannique, fraîchement préparé dans de l'acide sulfurique étendu. Par évaporation, il se dépose d'abord de petites aiguilles transparentes et incolores, puis des rhomboédres de formule $\text{SnO}^4\text{Sn}, 2\text{H}^2\text{O}$ (Ditte)⁽⁵⁹⁵⁾.

Sulfate stannique basique $\text{SO}^4\text{SnO}, \text{H}^2\text{O}$. — Fines aiguilles transparentes (Ditte)⁽⁵⁹⁵⁾ obtenues comme le sel précédent avec moins d'acide sulfurique et précipitation par l'éther.

Sulfate métastannique. — L'acide sulfurique dissout l'acide métastannique. L'alcool ne précipite pas la solution. L'eau la décompose.

⁽⁵⁹⁴⁾ ARFVEDSON, An. Ph. Chem. Pogg. 1-74-1824. — ⁽⁵⁹⁵⁾ DITTE, C. R. 104-172-1887. —

L'acide sulfurique plus concentré, surtout à chaud, transforme le sulfate métastannique en sulfate stannique (Ditte) ⁽⁵⁹⁵⁾.

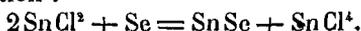
Oxychlorure stannique et chlorure de pyrosulfuryle $4\text{SnOCl}^2, 5\text{S}^3\text{O}^5\text{Cl}^2$. — Le chlorure stannique absorbe les vapeurs d'anhydride sulfurique. Lorsque la saturation est complète, le mélange se prend en une masse transparente. Par distillation on obtient un liquide qui se solidifie par refroidissement; ce produit aurait, d'après H. Rose, la composition ci-dessus. Il reste dans la cornue un mélange d'oxyde stannique et d'acide sulfurique (Rose) ⁽⁵⁹⁹⁾.

SÉLÉNIURE STANNEUX Sn Se = 197,6 (Sn : 59,96 ; Se : 40,03)

Préparation. — 1° On chauffe dans un courant d'anhydride carbonique un mélange, d'un même nombre d'atomes, d'étain en limaille et de sélénium pulvérisé; la combinaison a lieu avec dégagement notable de chaleur et de lumière ⁽⁵⁹⁷⁾.

2° Schneider fond le mélange d'étain et de sélénium et dissout la masse dans le chlorure stanneux en fusion. Par refroidissement, le sélénure stanneux formé cristallise. On traite le produit par l'acide chlorhydrique dilué qui dissout le chlorure stanneux, en même temps que l'excès d'étain (Schneider) ⁽⁵⁹⁸⁾.

3° On introduit du sélénium finement pulvérisé dans du chlorure stanneux en fusion; il se fait du sélénure d'étain et du chlorure stannique suivant l'équation :



On lave les cristaux obtenus à l'acide chlorhydrique étendu.

4° Un courant d'hydrogène sélénié détermine dans une solution de chlorure stanneux un précipité brun de sélénure stanneux hydraté qui devient noir par la dessiccation.

Propriétés physiques. — Obtenu par fusion, le sélénure stanneux constitue une masse à apparence métallique d'un gris bleuâtre, insoluble dans l'eau. Il est volatil et peut être distillé à haute température dans l'hydrogène, sans décomposition notable.

Le sélénure d'étain obtenu par précipitation ne serait pas fusible.

Il cristallise de sa solution dans le chlorure stanneux fondu, en lamelles prismatiques, brillantes d'un gris d'acier.

D_0 du produit distillé = 6,179 (C. Ditte).

D_{13} du produit cristallisé = 5,24 (R. Schneider).

Propriétés chimiques. — L'iode, dissous dans le sulfure de carbone, réagit sur le sélénure stanneux avec formation de sélénure et d'iode stanniques; le brome se comporte de même.

L'oxygène, sous l'influence de la chaleur, transforme le sélénure

⁽⁵⁹⁷⁾ UELSMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 116-124-1860. — ⁽⁵⁹⁸⁾ SCHNEIDER. An. Ph. Chem.

stanneux en anhydride stannique avec volatilisation partielle du sélénium.

Au rouge sombre, l'acide chlorhydrique pur et sec réagit très lentement sur le sélénium stanneux avec formation de chlorure stanneux, de sélénium, d'hydrogène et de traces d'hydrogène sélénié.

La dissolution d'acide chlorhydrique, même bouillante, ne l'attaque que difficilement. L'acide azotique l'oxyde en anhydride stannique et acide sélénieux. L'eau régale l'oxyde en dissolvant les produits d'oxydation.

Le sélénium stanneux amorphe, obtenu par précipitation, se dissout facilement dans les solutions de bases ou de sulfures alcalins; le sélénium fondu ou cristallisé ne s'y dissout qu'avec une extrême lenteur, mais se combine avec les sulfures et séléniures alcalins en fusion.

SÉLÉNIURE STANNIQUE $\text{SnSe}^2 = 276,7$ (Sn : 57,17; Se : 42,85)

Préparation. — La formation de sélénium stannique en chauffant de l'étain dans la vapeur de sélénium ⁽⁶⁰⁰⁾ n'a pas lieu; on n'obtient que du sélénium stanneux ⁽⁵⁹⁷⁻⁵⁹⁸⁾.

On obtient le sélénium stannique en mélangeant intimement 5 parties d'iode, 8 parties d'iodure stanneux et 4 parties de sélénium stanneux; on fait à l'aide de sulfure de carbone une bouillie claire du tout. Le sulfure de carbone dissout les iodures d'étain, tandis que le sélénium stanneux passe au maximum et reste insoluble dans le sulfure de carbone ⁽⁵⁹⁸⁾.

On prépare le sélénium stannique, à l'état hydraté, en dirigeant un courant d'hydrogène sélénié dans une solution de chlorure stannique ⁽⁵⁹⁶⁾ ou en précipitant un séléniostannate par un acide dilué.

Propriétés. — Le sélénium stannique précipité est de couleur orangé; il devient rouge par la dessiccation. $D = 4,85$ ⁽⁵⁹⁸⁾.

Chauffé dans un courant d'hydrogène, il se décompose en sélénium stanneux et sélénium.

L'iode le transforme en iodure stannique et sélénium.

L'eau, les acides étendus, l'acide chlorhydrique, même bouillant, sont sans action.

L'acide azotique chaud et l'eau régale l'oxydent.

Les solutions des bases, des sulfures et des séléniures alcalins le dissolvent, avec formation de sulfoséléniostannates et de séléniostannates.

Chlorure stannique et oxychlorure de sélénium $\text{SnCl}^4, 2\text{SeOCl}^2$. — On l'a obtenu en cristaux blancs en ajoutant lentement de l'oxychlorure de sélénium à du chlorure stannique ⁽⁶⁰¹⁾.

Sélénite stannique $(\text{SeO}^3)^2\text{Sn}$. — Sel blanc pulvérulent insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique (Berzélius).

Sélénite stannique basique. — En versant du sélénite de sodium dans une solution aqueuse de chlorure stannique, on obtient un

Pogg. 127-624-1866. — ⁽⁵⁹⁹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 44-520-1838. — ⁽⁶⁰⁰⁾ LITTLE. An. Chem. Pharm. Lieb. 112-211-1859. — ⁽⁶⁰¹⁾ WEBER. Monatsh. Berl. Akad. 154-1865. —

précipité qui aurait pour composition $6\text{SeO}_2, 5\text{SnO}_2, 27\text{H}_2\text{O}$. En traitant ce composé par l'acide sélénieux, on obtient le sélénite neutre (Nilson) ⁽⁶⁰²⁾.

Séléniate stannique basique $\text{SeO}_4\text{SnO}, \text{H}^2\text{O}$. — Composé analogue au sulfate basique. Lames rhomboïdales ou prismes à 6 pans qui s'obtiennent par l'action directe de l'acide sélénique sur l'oxyde stannique ⁽⁵⁹⁵⁾.

TELLURURE STANNEUX $\text{SnTe} = 246,1$

PRÉPARATION. — On chauffe un mélange des deux éléments dans le rapport de leurs poids atomique. La combinaison a lieu dès que l'étain commence à fondre; elle se fait avec dégagement de chaleur et de lumière. On chauffe la masse obtenue dans un courant d'hydrogène: elle fond, émet au rouge blanc des vapeurs vertes et se condense en cristaux ⁽⁶⁰⁵⁾.

PROPRIÉTÉS. — Le tellurure stanneux est blanc grisâtre, à cassure grenue, indécomposable par la chaleur. $D_0 = 6,478$.

L'acide chlorhydrique, en solution concentrée, ne l'attaque pas à la température ordinaire; au rouge sombre, il y a réaction lente avec formation de chlorure stanneux et entraînement de tellure par le courant gazeux ⁽⁶⁰⁴⁾.

Sulfotellurites d'étain. — Berzélius, en précipitant les sels stanneux et stannique par le sulfotellurite de potassium, a obtenu, dans le premier cas, un composé jaune devenant noir par la dessiccation, dans le second, un précipité presque noir au moment de sa formation. Ces composés auraient respectivement pour formules TeS^3Sn et TeS^4Sn ou aussi 5SnSTeS^2 . L'individualité chimique de ces précipités a été contestée ⁽⁶⁰⁵⁻⁶⁰⁸⁾.

Chlorure d'étain et de nitrosyle $5\text{SnCl}^4, 4\text{AzOCl}$. — Plusieurs composés paraissent avoir été confondus avec le chlorure de nitrosyle et d'étain. Kuhlmann ⁽⁵⁹⁰⁾ avait cru que le chlorure stannique absorbe le bioxyde d'azote et avait signalé, par suite, le composé $\text{SnCl}^4, \text{AzO}$.

Weber montra que le bioxyde d'azote n'agit pas sur le chlorure stannique et que le composé obtenu par Kuhlmann était dû aux vapeurs rutilantes qui accompagnent le bioxyde d'azote. Weber assigna au composé obtenu par l'action du peroxyde d'azote sur le chlorure stannique la formule $\text{SnCl}^4, \text{Az}^2\text{O}^5$.

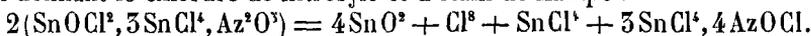
En faisant passer les vapeurs provenant de la décomposition de l'eau régale (qui renferme du chlorure de nitrosyle) dans du chlorure stan-

⁽⁶⁰²⁾ NILSON. B. Soc. Ch. (2)-23-499-1875. — ⁽⁶⁰⁵⁾ DITTE. C. R. 96-1792-1885. — ⁽⁶⁰⁴⁾ DITTE. C. R. 97-42-1885. — ⁽⁶⁰⁵⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 8-1-1826. — ⁽⁶⁰⁶⁾ BECKER. An. Chem. Pharm. Lieb. 180-257-1876. — ⁽⁶⁰⁷⁾ OPPENHEIM. J. prakt. Chem. (1)-71-270-1857. — ⁽⁶⁰⁸⁾ BRAUNER. J. Chem. Soc. 67-527-1895. — ⁽⁶⁰⁹⁾ DAVY. J. Chem. Ph. Schweig. 10-321-1814. — ⁽⁶¹⁰⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 24-163-1852. — ⁽⁶¹¹⁾ DENÉRAIN. Répertoire de chimie pure 3-215-1864. — ⁽⁶¹²⁾ GROUVELLE. An. Ch. Ph. (2)-44-522-1830. — ⁽⁶¹³⁾ RAYMANN et PREIS.

nique, Weber a obtenu un corps qui semble se confondre avec le précédent ; il lui assigne la formule $\text{SnCl}^4, \text{AzOCl}$ ⁽⁶¹⁴⁻⁶¹⁵⁾.

Ilampe ⁽³²⁸⁾ a, de son côté, fait réagir le peroxyde d'azote desséché sur du chlorure stannique. Il donne au composé obtenu la formule : $3\text{SnCl}^4, 4\text{AzOCl}$. Ce corps semble le seul dont l'existence soit certaine, car Thomas l'a obtenu plus récemment. Il cristallise en octaèdres brillants, d'un jaune clair. Il est sublimable sans décomposition, fume à l'air. L'eau le décompose avec dégagement de bioxyde d'azote.

— $\text{SnOCl}^2, 3\text{SnCl}^4, \text{Az}^2\text{O}^5$. — Il a été obtenu par Thomas ⁽³²²⁾ en dirigeant un courant de peroxyde d'azote dans une solution chloroformique de chlorure stannique. La formule ci-dessus n'a, d'après l'auteur, d'autre valeur que de donner pour 100 des nombres correspondant aux résultats d'analyse. Ce composé est soluble dans l'eau. La chaleur le décompose en donnant le chlorure de nitrosyle et d'étain de Ilampe :



— $\text{SnO}^2, 3\text{SnOBr}^2, \text{Az}^2\text{O}^5$. — On le prépare en dirigeant un courant de peroxyde d'azote dans une solution chloroformique de bromure stannique ⁽³²²⁾.

Azotate d'oxymétastannyle. — En faisant agir le peroxyde d'azote, comme ci-dessus, sur l'iode stannique, on obtient un précipité qui ne renferme plus d'iode et qui répond à la formule $\text{Sn}^5\text{O}^{14}(\text{AzO}^3)^2 4\text{H}^2\text{O}$ (Thomas) ⁽³²³⁾.

Azotate stanneux $(\text{AzO}^3)^2\text{Sn}, 2\text{OH}^2\text{O}$. — On obtient une solution d'azotate d'étain au minimum en dissolvant de l'étain à froid, dans l'acide azotique (Proust) ; en traitant l'hydrate stanneux par l'acide azotique ; en précipitant le chlorure stanneux par de l'azotate de plomb et séparant, par filtration, le chlorure de plomb formé ⁽⁶¹⁷⁾.

Lorsqu'on concentre cette solution dans le vide, elle donne une masse molle transparente. Si l'on veut la dessécher davantage, cette masse se décompose, avec détonation, en laissant une combinaison d'acide azotique et d'oxyde stannique (Ditte).

En refroidissant à -20° une solution saturée d'azotate stanneux, ce sel cristallise en lames transparentes, ressemblant au chlorate de potassium (Weber) ⁽⁶¹⁸⁾.

Azotate stanneux basique $(\text{AzO}^3)^2\text{Sn}, \text{SnO}$. — On l'obtient en laissant l'azotate stanneux en contact avec un excès d'oxyde stanneux et, par suite, en précipitant l'azotate stanneux par une quantité insuffisante de carbonate de sodium, ou en faisant réagir de l'acide azotique de densité 1,2 sur un excès d'étain. Ce corps se forme encore par l'action, sur l'étain, d'azotates décomposables par ce métal, comme les azotates de cuivre et

An. Chem. Pharm. Lieb. 223-323-1884. — ⁽⁶¹⁴⁾ R. WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 118-471-1863. — ⁽⁶¹⁸⁾ R. WEBER. An. Ph. Chem. Pogg. 123-347-1864. — ⁽⁶¹⁷⁾ FISCHER. J. Chem. Ph. Schweig. 56-360-1829. — ⁽⁶¹⁸⁾ R. WEBER. J. prakt. Chem. (2)-26-121-1882. — ⁽⁶¹⁹⁾ NATANSON

d'argent⁽⁶²¹⁾. Précipité cristallin, faisant explosion à 100° ou par le choc⁽⁶¹⁸⁾.

Azotate stannique. — En dissolvant de l'acide stannique fraîchement précipité et évaporant la solution, il se forme des houppes cristallines, décomposables par l'eau. Par la décomposition de l'azotate stanneux Ditte a obtenu le composé Az^2O^5 , $2SnO^2$, $6H^2O$.

Azotate de métastannyle. — Lorsqu'on attaque l'étain par l'acide azotique et qu'on laisse le produit blanc formé en contact avec de l'acide azotique, il y a combinaison entre les deux corps. En effet, si l'on distille le produit brut, l'excès d'acide azotique passe d'abord, puis, tout d'un coup il y a formation d'abondantes vapeurs rutilantes (Dumas), indice de la décomposition d'un azotate. Ce composé est vraisemblablement de l'azotate de métastannyle, correspondant au chlorure de métastannyle.

Combinaisons de l'étain avec le phosphore. — L'étain s'unit directement au phosphore en donnant des phosphures. On connaît de plus des composés du chlorure stannique avec l'hydrogène phosphoré et avec les chlorures de phosphore, des sels d'étain des acides du phosphore et des sulfophosphures et sulfophosphates d'étain.

PHOSPHURES D'ÉTAIN

Préparation. — Le phosphure d'étain est employé en industrie pour la préparation des bronzes phosphoreux. On livre au commerce des produits renfermant 0,5, 1, 2,5 et 5 pour 100 de phosphore. Un grand nombre de procédés ont été indiqués pour la préparation, soit de phosphures définis, soit de phosphures destinés aux usages industriels.

I. PAR ACTION DIRECTE DU PHOSPHORE SUR L'ÉTAIN. — 1° On projette du phosphore sur l'étain fondu⁽⁶¹⁰⁻⁶²¹⁾.

2° On dirige sur l'étain des vapeurs de phosphore, ou bien l'on chauffe l'étain et le phosphore en tube scellé (Schrötter)⁽⁶²²⁾ ou enfin on dirige sur l'étain des vapeurs de phosphore entraînées par un courant d'hydrogène ou d'anhydride carbonique (Vigier)⁽⁶²³⁾. La masse renferme de beaux cristaux en prismes obliques à base rhombe, de formule SnP . On a aussi obtenu des cristaux de composition SnP^2 (Emmerling)⁽⁶²⁴⁾ et Sn^3P^2 (Stead)⁽⁶²⁵⁻⁶²⁶⁾. Ces derniers cristaux sont en tables minces et se forment quand la teneur de l'étain en phosphore est peu élevée. On peut isoler ces phosphures de la masse par l'acide azotique qui ne les attaque pas ou par le mercure.

3° Le trichlorure de phosphore à 500° donne avec l'étain du chlorure et du phosphure (Granger)^(626 a).

et VORTMANN. Ber. Chem. Gesell. **10**-4459-1877. — ⁽⁶²⁰⁾ PELLETIER. An. Ch. Ph. **1**-1-105-1780. — ⁽⁶²¹⁾ PELLETIER. An. Ch. Ph. (1)-**13**-120-1792. — ⁽⁶²²⁾ SCHRÖTTER. Sitz. Akad. Wien. 501-1849. — ⁽⁶²³⁾ VIGIER. B. Soc. Ch. (1)-**2**-5-1861. — ⁽⁶²⁴⁾ EMMERLING. Ber. Chem. Gesell. **12**-152-1879. — ⁽⁶²⁵⁾ STEAD. Chem. Centr. Bl. (5)-**1**-1178-1897. — ⁽⁶²⁶⁾ STEAD. Chem. Centr. Bl.

II. PAR RÉDUCTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE. — 1° On chauffe parties égales d'étain et d'acide phosphorique vitreux ⁽⁶²⁷⁾.

2° On calcine un mélange de 3 parties d'acide phosphorique vitreux, d'une partie de charbon et de 6 parties d'étain.

III. PAR RÉDUCTION DES PHOSPHATES. — On soumet à la calcination un mélange d'os pulvérisés de charbon, d'oxyde d'étain ou d'étain métallique, de quartz et d'acide borique (Berthier) ⁽⁶²⁹⁾.

IV. Enfin II. Rose a obtenu, sous forme d'une poudre jaune, un phosphure d'étain renfermant 44,5 pour 100 de phosphore (ce qui correspond à la formule SnP^3), en décomposant par l'eau la combinaison du chlorure stannique avec l'hydrogène phosphoré. D'après Mahn, ce composé renfermerait $\text{Sn}^3\text{P}^3\text{Cl}^6$ et se formerait d'après l'équation :



Propriétés. — Le phosphure SnP est blanc, cassant, fond à 500°, a pour densité 6,56, est insoluble dans l'acide azotique.

Le phosphure Sn^3P^3 est en lames minces, jaunâtres. La potasse le décompose en hydrogène phosphoré et en phosphure blanc SnP .

Le phosphure SnP^2 d'Emmerling est noir, brillant, lamelleux, de densité 4,91. Ces phosphures brûlent lorsqu'on les chauffe à l'air.

Un alliage d'étain à 0,4 pour 100 de phosphore se solidifie, après fusion, en une masse homogène. Une solution à 3 pour 100 de phosphore dans l'étain a un point de fusion à 500° correspondant au dépôt du phosphure et un second à 235° ⁽⁶²⁵⁾. Ce composé est employé pour la fabrication des bronzes phosphoreux ⁽⁶³¹⁻⁶³³⁾.

Chlorure stannique et hydrogène phosphoré $3\text{SnCl}^4, 2\text{PH}^3$. — Poudre rouge, fumant à l'air, décomposable par l'eau, avec départ d'hydrogène phosphoré et formation de chlorophosphure d'étain $\text{Sn}^3\text{Cl}^6\text{P}^3$ ^(634, 630), obtenu directement par l'action de l'hydrogène phosphoré sur le chlorure stannique.

Chlorure stannique et perchlorure de phosphore $\text{SnCl}^4, \text{P}^3\text{Cl}^5$. — On l'obtient : en chauffant un mélange de chlorure stannique et de perchlorure de phosphore; en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur de l'étain granulé; par l'action, dans un courant de chlore, du trichlorure de phosphore sur le chlorosulfure d'étain. On élimine, par distillation, le chlorure de soufre ⁽⁶³⁵⁻⁶³⁶⁾.

Ce composé est blanc, en cristaux brillants, se sublimant vers 220°, se réduisant, même lorsqu'on le conserve en tubes scellés, en une poudre blanche, hygroscopique, décomposable par l'eau. *

Chlorure stannique et oxychlorure de phosphore

(5)-2-582-1897. — ^(626 a) GRANGER. Ann. Ch. Ph. (7)-14-78-1898. — ⁽⁶²⁷⁾ LANDGREBE. J. Chem. Ph. Schweig. 55-104-1829. — ⁽⁶²⁹⁾ BERTHIER. An. Ch. Ph. (2)-33-180-1826. — ⁽⁶³⁰⁾ MAHN. Jahresb. 256-1869. — ⁽⁶³¹⁾ FRIESE. Jahresb. 1121-1877. — ⁽⁶³²⁾ HOFFMANN. Entwicklung der Chem. Ind. 747. — ⁽⁶³³⁾ NURSEY. Chem. Zeit. 641-1885. — ⁽⁶³⁴⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. 24-159-1852. — ⁽⁶³⁵⁾ CASSELMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 83-257-1852. — ⁽⁶³⁶⁾ BAUDRIMONT. An. Ch. Ph. (4)-2-5-1864. — ⁽⁶³⁷⁾ CASSELMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. 91-241-1854.

$2(\text{SnCl}^4)$, POCl^3 . — Ce composé se forme par l'union directe du chlorure stannique et de l'oxychlorure de phosphore. Il constitue une poudre blanche qui fond à 55° et distille à 180° ⁽⁶³⁷⁻⁶³⁸⁾.

Sulfophosphure d'étain. — Le composé PS^3Sn^5 a été obtenu par Granger ⁽⁶³⁹⁾ en faisant passer des vapeurs de phosphore, dans un courant d'anhydride carbonique, sur du sulfure stannique. Masse cristalline noire, donnant, lorsqu'on la chauffe à l'air, de l'oxyde stannique et de l'anhydride phosphorique.

En faisant réagir en tube scellé un mélange de soufre et de phosphore sur l'étain, Friedel a obtenu un composé $\text{PS}^3\text{Sn}''$ qui constitue une masse cristalline jaune et un composé $\text{P}^2\text{S}^6\text{Sn}''''$ plus brun que le précédent. L'eau décompose ces corps, à l'ébullition, avec dégagement d'hydrogène sulfuré ^(639 a).

Sulfophosphate stanneux $\text{P}^2\text{S}^8\text{Sn}^3$. — Masse cristalline obtenue en chauffant du chlorure stanneux sec avec le pentasulfure de phosphore ⁽⁶⁴⁰⁾: $3\text{SnCl}^2 + 2\text{P}^2\text{S}^5 = \text{Sn}^3\text{P}^2\text{S}^8 + 2\text{PSCl}^3$.

Phosphite stanneux PnO^3Sn . — On le prépare en précipitant une solution de chlorure stanneux par du phosphite d'ammonium. Précipité blanc.

Phosphite stannique. — Précipité blanc, obtenu comme le précédent, dans une dissolution de chlorure stannique (Rose) ⁽⁶⁴¹⁾.

Phosphate stanneux. — Par précipitation d'une solution de chlorure stanneux par le phosphate disodique, il se forme un précipité de composition variable suivant les quantités excédantes de l'une ou l'autre solution. Dans un excès de chlorure stanneux, on obtient un chlorophosphate 3SnO , P^2O^5 , SnCl^2 , $2\text{H}^2\text{O}$, inaltérable à l'air, non décomposable par l'eau (Lenssen) ⁽⁶⁴²⁾.

Phosphates stanniques. — L'acide phosphorique en contact avec de l'acide stannique fraîchement précipité donne des combinaisons de compositions diverses, notamment P^2O^5 , $2\text{SnO}^2 + \text{Aq}$. La formation de ces combinaisons a été l'objet d'études analytiques en vue de la séparation de l'acide phosphorique d'avec les métaux ⁽⁶⁴³⁻⁶⁴⁶⁾. On obtient aussi le phosphate stannique : en chauffant l'acide stannique avec de l'acide phosphorique trihydraté à une température inférieure à celle où cet hydrate commence à se déshydrater ⁽⁶⁴⁷⁾; par hydrolyse de la combinaison du chlorure stannique et de perchlore de phosphore ⁽⁶³⁵⁾. Le composé obtenu par l'acide phosphorique à chaud répond à la formule d'un pyrophosphate : $\text{P}^2\text{O}^7\text{Sn}''''$. Il cristallise en octaèdres ou cubo-octaèdres, très réfringents, sans action sur la lumière polarisée ⁽⁶⁷⁷⁾.

— ⁽⁶³⁸⁾ CASSELMANN. An. Chem. Pharm. Lieb. **98**-213-1856. — ⁽⁶³⁹⁾ GRANGER. C. R. **122**-322-1896. — ^(638 a) FRIEDEL. C. R. **119**-260-1894. — ⁽⁶⁴⁰⁾ GLATZEL. Z. anorg. Chem. **4**-186-1895. — ⁽⁶⁴¹⁾ H. ROSE. An. Ph. Chem. Pogg. **9**-45-1827. — ⁽⁶⁴²⁾ LENSSEN. An. Chem. Pharm. Lieb. **114**-113-1860. — ⁽⁶⁴³⁾ HEFFELY. Ph. Mag. (4)-**10**-290-1855. — ⁽⁶⁴⁴⁾ REYNOSO. J. prakt. Chem. **54**-261-1851. — ⁽⁶⁴⁵⁾ REISIG. An. Chem. Pharm. Lieb. **98**-339-1856. — ⁽⁶⁴⁶⁾ GIRARD. C. R.

ARSÉNIURES D'ÉTAIN

PRÉPARATION. — En fondant ensemble l'arsenic et l'étain, on obtient des produits fusibles en masse homogène avec des teneurs en arsenic pouvant aller jusqu'à 43 pour 100. En fondant 15 parties d'étain avec une partie d'arsenic, on obtient un produit en larges lames cristallisées. Il convient d'opérer la fusion des éléments sous l'acide borique à température aussi basse que possible (A. Descamps) ⁽⁶⁴⁹⁾.

Spring a pu déterminer la combinaison de l'arsenic et de l'étain par une pression considérable; le composé obtenu est Sn^2As^4 ⁽⁶⁵⁰⁾.

Une solution à 20 pour 100 d'arsenic dans l'étain possède un point de fusion à 530° qui correspond à un dépôt d'arséniure à composition définie et un point de fusion à 255° ⁽⁶³⁵⁻⁶³⁶⁾.

PROPRIÉTÉS. — L'arséniure d'étain Sn^2As^6 est dur, plus blanc que l'étain. Sa densité est 6,56 ⁽⁶⁵¹⁾. Chauffé au contact de l'air, il se forme de l'anhydride arsénieux qui se volatilise. L'acide chlorhydrique décompose tous les arséniures d'étain avec dégagement d'hydrogène et d'hydrogène arsénié.

Arsénite stanneux $(\text{AsO}^3)^2\text{Sn}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. — Précipité blanc obtenu par l'action de l'anhydride arsénieux sur une solution de chlorostannite de potassium en présence d'un excès de chlorure de potassium ⁽⁶⁵²⁾.

Arsénite stannique $(\text{AsO}^3)^4\text{Sn}^2 + 5\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. — Précipité blanc obtenu, comme le précédent, avec une solution de chlorostannate ⁽⁶⁵³⁾.

Arséniate stanneux. — Il s'obtient par double décomposition entre les solutions de chlorure stanneux et d'arséniate de potassium. La composition est variable suivant les proportions des précipités. En présence d'un excès de chlorure stanneux, il se forme un chloroarséniate stanneux $\text{Sn}^2\text{AsO}^4\text{Cl} + \text{H}^2\text{O}$ (voy. Phosphates) ⁽⁶⁴²⁾. Lorsque l'arséniate de potassium est en excès, on obtient le composé $\text{AsO}^4\text{Sn} + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$.

Arséniate stannique $2\text{SnO}^2, \text{As}^2\text{O}^5, 10\text{H}^2\text{O}$. — On l'a obtenu en faisant agir l'acide azotique sur un mélange de stannate de sodium et d'arséniate de sodium en excès ⁽⁶⁴⁵⁾. Ce composé perd son eau à 120° . La soude le décompose en stannate de sodium et en un arséniostannate de composition $(\text{As}^2\text{O}^5)^2, (\text{Na}^2\text{O})^6, \text{SnO}^2$.

Sulfarsénite stanneux. — Précipité brun obtenu par double décomposition entre le sulfarsénite de sodium et le chlorure stanneux en solutions.

Sulfarséniate stanneux. — Précipité brun préparé, comme le précédent, avec le chlorure stannique (Berzélius) ⁽⁶⁵⁵⁾.

54-468-1862. — ⁽⁶⁴⁷⁾ HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. C. R. 102-1017-1886. — ⁽⁶⁴⁹⁾ A. DESCAMPS. C. R. 86-1022-1878. — ⁽⁶⁵⁰⁾ SPRING. Ber. Chem. Gesell. 16-524-1885. — ⁽⁶⁵¹⁾ A. DESCAMPS. C. R. 86-1065-1878. — ⁽⁶⁵²⁾ STAVENHAGEN. J. prakt. Chem. (2)-32-1-1895. — ⁽⁶⁵³⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. 7-147-1826. — ⁽⁶⁵⁴⁾ REINDERS. Z. anorg. Chem. 25-113-1900. — ⁽⁶⁵⁵⁾ KÜSTER. Z. ph. Chem. 12-508-1895. — ⁽⁶⁵⁶⁾ WILLIAM CAMPBELL. J. Am. Chem. Soc. 26-1306-1904.

ANTIMONIURES D'ÉTAIN

On peut fondre l'antimoine et l'étain en toutes proportions en une masse d'apparence homogène. Les alliages sont blancs, durs et sonores.

D'après Stead, on n'obtient d'alliages vraiment homogènes qu'avec des teneurs en antimoine ne dépassant pas 7,5 pour 100. L'alliage à 7,5 pour 100 est l'alliage eutectique; il fond à 256°. Les alliages à dose plus élevée d'antimoine déposent par le refroidissement lent des cristaux cubiques qu'on isole par l'action d'une solution d'une partie d'acide azotique dans 9 parties d'eau. Leur composition est SnSb; leur densité = 6,95. Les plus beaux cristaux s'obtiennent avec l'alliage à 25 pour 100 environ d'antimoine^(625-626, 654-655). William Campbell a étudié les alliages et combinaisons formés avec 90 pour 100 d'un alliage composé de 75 pour 100 d'étain et de 25 pour 100 d'antimoine, d'une part, et 10 pour 100 de plusieurs autres métaux, d'autre part⁽⁶⁵⁶⁾. Mathiessen a construit une table des densités des alliages d'étain et d'antimoine de compositions diverses⁽⁶⁵⁷⁾. La courbe de fusibilité des alliages d'étain et d'antimoine se compose de trois arcs se coupant aux températures de 375° et 520° correspondant à 34 et 70 pour 100 d'antimoine^(657 a). La microstructure et les propriétés physiques de ces alliages ont été étudiées par Charpy^(657 b) et Reinders^(657 c).

Antimoniates stanneux. — Précipité blanc obtenu, par double décomposition, en versant une solution d'antimoniate de potassium dans un excès de solution acétique de chlorure stanneux⁽⁶⁴²⁾. En faisant digérer, vers 70°, pendant des temps variables, allant jusqu'à 24 heures, de l'hydrate antimonique avec une solution faiblement acide de chlorure stanneux, Schiff a obtenu des précipités, tels que 2SnO, 3Sb²O⁵, 4H²O et SnO, Sb²O⁵, 2H²O. Ce dernier est rouge brique; par dessiccation dans un courant d'anhydride carbonique, il devient jaune brun⁽⁶⁵⁸⁾.

Sulfantimoniate stanneux. — Précipité obtenu en traitant une solution de chlorure stanneux par un sulfantimoniate alcalin.

Alliages de bismuth et d'étain. — Le bismuth et l'étain se mélangent en toutes proportions par la fusion. La masse en fusion dépose, par refroidissement lent et suivant qu'elle renferme un excès d'étain ou un excès de bismuth : à 190° un alliage Sn²Bi; à 160° un alliage Sn³Bi; à 170° un alliage Sn²Bi²; à 190° un alliage SnBi². L'alliage Sn³Bi², composé de 177 parties d'étain et de 215 parties

— ⁽⁶⁵⁷⁾ MATTHIESSEN. An. Ph. Chem. Pogg. **110**-21-1860. — ^(657 a) ROLAND-GOSSELIN. Contributions à l'étude des alliages, p. 116. Paris 1901. — ^(657 b) CHARPY. Contrib. à l'étude des alliages. Paris 1901. — ^(657 c) REINDERS. Zeit. Anorg. Chem. **25**-113-1900. — ⁽⁶⁵⁸⁾ SCHIFF. An. Chem. Ph. Lieb. **120**-55-1861. — ⁽⁶⁵⁹⁾ RUDBERG. An. Ph. Chem. Pogg. **18**-240-1850. — ⁽⁶⁶⁰⁾ RICHE. C. R. **55**-143-1862. — ⁽⁶⁶¹⁾ S. C. LAWS. Ph. Mag. (6)-**8**-49-1904. — ⁽⁶⁶²⁾ KLEIN. An. Chem. Pharm. Lieb. **74**-85-1850. — ⁽⁶⁶³⁾ DEVILLE. An. Ch. Ph. (3)-**35**-448-1852. — ⁽⁶⁶⁴⁾ BERZÉLIUS. An. Ph. Chem. Pogg. **1**-220-1824. — ⁽⁶⁶⁵⁾ WINKLER. J. prakt. Chem. **91**-193-1864. — ^(665 a) VIGOUROUX. Ann. Ph. Ch. (7)-**12**-153-1897. — ⁽⁶⁶⁶⁾ ORDWAY. Am. J. Sc. (2)-**40**-173-1865.

de bismuth n'a qu'un point de solidification : 145° (Rudberg) ⁽⁶⁵⁰⁾.

Riche a déterminé les densités expérimentales des alliages d'étain et de bismuth et les a comparées aux densités théoriques. La contraction maxima a lieu pour l'alliage BiSn^3 ⁽⁶⁶⁰⁾.

Densité théorique :	Densité expérimentale :	Contraction :
8,174	8,199	+ 0,025

Laws a décrit les propriétés de plusieurs alliages d'étain ⁽⁶⁶¹⁾.

Borate stanneux. — En ajoutant à du chlorure stanneux une solution de borax, on obtient un précipité blanc, s'agglomérant en grains cristallins. Ce corps fond à haute température.

Carbonate stanneux. — Sainte-Claire Deville a préparé le carbonate CO^3Sn , SnO en ajoutant à une solution saturée de carbonate acide de sodium quelques cristaux de chlorure stanneux. Lorsqu'une portion de l'anhydride carbonique s'est dégagée et a rempli la partie vide du flacon, on ferme ce flacon et on le retourne en plongeant le goulot dans l'eau, de manière à y maintenir une certaine pression. Après quelques jours il se précipite une poudre cristalline brillante. Le carbonate se décompose rapidement, même dans l'eau chargée d'anhydride carbonique où il devient noir ⁽⁶⁶⁵⁾.

Sulfocarbonates d'étain. — On obtient ces corps en précipitant les sels stanneux ou stanniques par du sulfocarbonate de calcium. Le sulfocarbonate stanneux est brun; le sulfocarbonate stannique est jaune orangé et devient rouge par la dessiccation (Berzélius).

Chlorure stannique et acide cyanhydrique SnCl^4CyH . — En faisant arriver de l'acide cyanhydrique gazeux dans du chlorure stannique, on obtient des cristaux incolores, brillants, très volatils, s'unissant à l'ammoniac pour donner un corps blanc sublimable ⁽⁶⁶²⁾.

Alliages d'étain et de silicium. — Lorsqu'on fond de l'étain avec du silicium une grande partie de ce dernier élément se sépare de la masse par refroidissement. L'alliage à 2 pour 100 est blanc; l'alliage à 10 pour 100 est gris. L'acide chlorhydrique attaque ces alliages: l'étain se dissout et laisse un résidu de silicium et de silice ⁽⁶⁶⁴⁻⁶⁶⁵⁾. Vigouroux a démontré que l'étain ne se combinait pas au silicium même à sa température d'ébullition au four électrique, mais dissolvait une proportion suffisante de ce corps simple pour devenir cassant ^(665 a).

Silicate stannique. — Un mélange de stannate ou de métastannate alcalin et de silicate alcalin donne un précipité gélatineux de composition variable ⁽⁶⁶⁶⁾.

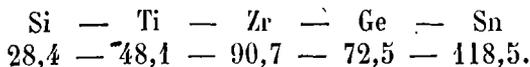
ENGEL,
Professeur à l'École Centrale.

GÉNÉRALITÉS SUR LA FAMILLE DU SILICIUM

Dans la classification de Mendéléeff ⁽¹⁾, le groupe 4, du type M^2O^4 et RII^4 renferme : le carbone, le silicium, le titane, le germanium, le zirconium, l'étain, le cérium, le lanthane, le plomb et le thallium. Cette série serait complète, sauf un métal qui ferait défaut entre le cérium et le lanthane. Au point de vue de l'ensemble de ses propriétés, tant physiques que chimiques, le cérium s'écarte certainement de l'étain et le plomb n'est pas voisin du lanthane. Mais au contraire, les premiers éléments de cette série forment un groupement naturel plus homogène. Nous avons déjà indiqué, à propos de la classification des corps simples t. I, p. 54, pourquoi il nous semblait rationnel de séparer le carbone qui, par l'importance et le nombre immense de ses dérivés, possède une allure tout à fait particulière.

Il est bien évident que certains composés du silicium et du carbone peuvent présenter d'intéressantes analogies, mais pour ces composés de formule semblable les propriétés elles-mêmes sont le plus souvent très différentes.

Ces considérations nous ont amené à réunir dans un même groupe le silicium, le titane, le zirconium, le germanium et l'étain. L'ordre des poids atomiques ne va pas régulièrement en croissant, comme dans la série de Mendéléeff, mais nous estimons qu'une seule propriété, l'accroissement du poids atomique, ne peut servir à établir une véritable classification naturelle.



Bien que le poids du germanium : 72,5 soit plus faible que celui du zirconium : 90,7, par l'ensemble de ses propriétés, il se rapproche certainement davantage de l'étain, qu'il semble réunir assez naturellement au groupe des métalloïdes voisins du silicium. .

Cette famille vient se placer directement à la suite du carbone, car le silicium, par sa valence, et par quelques-uns de ses composés, s'en rapproche nettement. C'est ainsi qu'il nous donnera deux hydrures : SiH^4 et Si^2H^6 , mais il est bien évident que le nombre de ces composés ne peut être mis en parallèle avec le chapitre si touffu des composés hydrogénés du carbone. Il en est de même pour le silicichloroforme, l'acide silicioxalique, de même encore pour le germanochloroforme. Un autre point de ressemblance pourra être indiqué entre les carbures et les siliciures métalliques. Nous ne connaissons, il est vrai jusqu'ici, que peu de

(1) DIMITRI MENDÉLÉEFF. Principes de chimie, édit. franç., 2-401. — (2) MOISSAN et O'FA-

siliciures métalliques décomposables par l'eau, tandis qu'on sait aujourd'hui qu'un grand nombre de carbures métalliques décomposent l'eau avec facilité, même à la température ordinaire.

Nous allons passer rapidement en revue les ressemblances et les dissemblances que nous présentent les corps simples de la famille du silicium.

Le point de fusion s'élève du silicium au titane puis s'abaisse du titane à l'étain.

Les corps simples de cette famille ne sont volatils qu'à haute température. Pour les trois premiers, silicium, titane, zirconium, nous avons démontré que, chauffés au four électrique, le silicium est le plus volatil de ces éléments. Nous avons établi aussi, avec O'Farrelley⁽²⁾, que l'étain, dont le point de fusion est cependant très bas, possédait un point d'ébullition très élevé, et ne distillait qu'à une température supérieure à celle du cuivre, température qui est voisine de 2100°.

Au point de vue chimique, cette famille de corps tétravalents sera caractérisée par l'existence de composés, tels que MCl^4 et MO^2 , autour desquels nous pourrions grouper un grand nombre de combinaisons possédant des analogies plus ou moins étroites.

La tétravalence de ces corps simples est donc nettement démontrée. On obtient facilement les composés $SiCl^4$ — $TiCl^4$ — $ZrCl^4$ — $GeCl^4$ et $SnCl^4$. Les densités de vapeur de ces chlorures, ont été déterminées par Dumas⁽³⁾, Deville et Troost⁽⁴⁾, Nilson et Petterson⁽⁵⁾.

Mais à côté de ces termes en Cl^4 , le germanium, l'étain et le titane nous donnent les chlorures bien définis $GeCl^2$ — $SnCl^2$ et $TiCl^2$. Ces derniers corps simples sont donc di et tétravalents. Les chlorures de formule générale MCl^4 ont des préparations similaires; ils sont liquides, à l'exception du tétrachlorure de zirconium. Ils sont facilement volatils, décomposables par l'eau en fournissant d'abord des oxychlorures plus ou moins complexes, correspondant à des acides connus ou prévus, et donnant finalement de l'oxyde hydraté et de l'acide chlorhydrique.

La tétravalence de ces éléments ressortira encore nettement de la comparaison des composés oxygénés. Nous connaissons les combinaisons SiO^2 — TiO^2 — ZrO^2 — GeO^2 et SnO^2 . Ce sont des bioxydes, blancs à l'état amorphe, incolores à l'état cristallisé, et qui, au point de vue chimique, constituent les anhydrides d'acides auxquels correspondent des sels nombreux. Nous remarquerons que le caractère acide va en s'atténuant nettement du silicium à l'étain.

Ces bioxydes sont polymorphes, et, depuis longtemps, leur étude minéralogique nous a procuré de curieux détails sur les formes variées qu'ils présentent dans la nature. La synthèse minéralogique a pu reproduire un certain nombre de ces échantillons, et il nous suffira de rappeler, sur ce point, les remarquables travaux de Hautefeuille sur la cris-

RELLEY. Sur la distillation des métaux. C. R. 138-1659-1904. — (3) DUMAS. An. Ch. Ph. (2)-33-368 et 386-1826. — (4) DEVILLE et TROOST. C. R. 45-821-1857. — (5) NILSON et PETTERSON. Z. ph. Chem. 1-28-1887. — (6) HAUTEFEUILLE. C. R. 57-148-1863; 59-698-1864; 86-1153-

tallisation de la silice, de la zirconé, de l'acide titanique, et de l'oxyde d'étain (6). Le quartz, le rutile et le zircon sont isomorphes. L'étude des produits naturels et de leurs propriétés ainsi que la synthèse chimique ont donc vérifié les analogies déjà établies par des considérations purement chimiques. On a observé de même que les bioxydes d'étain et de titane pouvaient exister à l'état quadratique et à l'état rhombique.

Tous ces bioxydes possèdent un ensemble de propriétés communes. Ils sont insolubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, lorsqu'ils ont été calcinés à haute température, et, par l'ensemble de leurs réactions, ils nous présentent des phénomènes de polymérisation d'une grande netteté. Avec l'acide fluorhydrique, ils donnent naissance aux acides : fluosilicique, fluotitanique, fluozirconique et fluogermanique, dont les sels très bien cristallisés sont isomorphes, et ont fourni à de Marignac le sujet de travaux mémorables (7). Cette étude, complétée par la belle découverte du germanium de Winckler (8) a établi d'une façon bien nette, les liens qui rapprochent ces différents corps simples et en forment une famille naturelle.

De même, la combinaison des acides oxygénés de ces corps simples avec les métaux va nous fournir des séries analogues, les silicates, titanates, zirconates, germanates et stannates, soit normaux, soit méta, en même temps que nous allons rencontrer dans les nombreuses séries de ces sels, des acides condensés, tels que les polysilicates naturels ou artificiels. D'autres études, poursuivies sur les sels alcalins, ont permis d'isoler à l'état gélatineux, les oxydes hydratés, considérés comme des oxydes de forme $M(OH)^6$ et $MO(OH)^2$. Ces acides peuvent être préparés par dialyse, à l'état de solutions colloïdales; mais sur ce point délicat, malgré de nombreuses recherches, il reste encore beaucoup à faire. D'autre part, les anhydrides silicique, zirconique, titanique, germanique, stannique, se dissolvent dans l'acide phosphorique et fournissent, comme l'ont montré Hautefeuille et Margottet, des pyrophosphates cristallisés $P^2O^5MO^2$. Les anhydrides titanique, zirconique et stannique se combinent avec l'acide sulfurique et donnent des composés de formule $(SO^4)^2M$.

Si nous examinons maintenant les composés de ces corps simples avec le soufre, nous trouvons le même parallélisme, car on rencontre, pour quelques-uns dans la nature, et l'on sait préparer dans le laboratoire, les combinaisons SiS^2 — TiS^2 — ZrS^2 — GeS^2 , et SnS^2 . Il est vrai que le sulfure de silicium s'éloigne des composés similaires, par la propriété qu'il possède d'être détruit, par l'eau froide, avec formation de silice et d'hydrogène sulfuré. D'autre part, on obtient aussi, avec le germanium et l'étain, des composés GeS et SnS , solubles dans les sulfures alcalins. On sait qu'il existe de même les chlorures $GeCl^2$ et $SnCl^2$, correspondant aux oxydes GeO et SnO . La basicité du protoxyde d'étain est du reste

1194-1878; 93-686-1881. — (7) DE MARIGNAC. An. Min. 12-1-1857; 15-221-1859; Ar. Bibl. univ. Genève 89-1858; C. R. 50-952-1860; An. Ch. Ph. (3)-60-257-1860; Œuvres complètes, 1904. — (8) CLEMENS WINCKLER. Ber. Chem. Gesell. 19-210-1886.

assez faible, bien que l'on ait pu isoler, mais avec difficulté, l'azotate et le sulfate stanneux.

Le silicium, le titane et le zirconium se combinent avec le carbone et l'azote. Ces trois corps simples donnent, à la haute température du four électrique, des composés définis et bien cristallisés : Si C, le carborundum dont l'existence vient d'être démontrée dans la météorite de Cañon Diablo, le carbure de titane Ti C, assez dur pour polir le diamant tendre et le carbure de zirconium Zr C. Le germanium et l'étain ne fournissent pas de composés définis avec le carbone.

Nous rencontrons donc des analogies profondes entre ces cinq métalloïdes, mais nous devons mentionner aussi les différences qu'ils nous présentent. Les quatre premiers corps simples sont cassants, au contraire l'étain est malléable et ductile. Les dissolutions acides du titane donnent, avec le zinc, un sel bleu de sesquioxyde de titane, tandis que les composés de l'étain fournissent le métal dans les mêmes conditions. Les sulfures et sélénures d'étain peuvent s'obtenir hydratés par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution d'un composé de bioxyde, il n'en est pas de même pour le titane.

Cependant, l'ensemble des propriétés physiques et chimiques, l'allure des composés, l'analogie des chlorures et des oxydes, l'isomorphisme des fluosels, enfin la valence réunissent suffisamment le silicium, le titane, le zirconium, le germanium et l'étain pour en former une famille naturelle.

Henri MOISSAN,

Membre de l'Institut,
Professeur à l'Université de Paris.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME DEUXIÈME

MÉTALLOÏDES

La Table alphabétique de tous les corps simples ou composés, cités dans le Traité de Chimie Minérale, se trouvera à la fin du tome V.

ANTIMOINE	1	FLUORURE DE BISMUTH.	68
État naturel	1	Chlorures de bismuth	69
Historique	2	BROMURES DE BISMUTH.	72
Préparation.	3	IODURES DE BISMUTH.	75
Propriétés physiques.	8	SOUS-OXYDE DE BISMUTH.	75
Propriétés chimiques.	10	Sesquioxyde de bismuth	76
Propriétés physiologiques.	13	PEROXYDE DE BISMUTH.	79
États allotropiques.	13	OXYFLUORURE DE BISMUTH	81
Caractères et analyse	15	OXYCHLORURES DE BISMUTH.	82
Poids atomique.	16	SULFURES DE BISMUTH	83
HYDRURE D'ANTIMOINE SOLIDE	18	SCLFATES DE BISMUTH	88
HYDRURE D'ANTIMOINE GAZEUX.	18	SÉLÉNURES DE BISMUTH	90
TRIFLUORURE D'ANTIMOINE	23	TELLURES DE BISMUTH	91
PENTAFLUORURE D'ANTIMOINE	24	Azotates de bismuth	91
Trichlorure d'antimoine	24	PHOSPHATES DE BISMUTH.	95
Préparation.	24	ARSÉNATES DE BISMUTH	97
Propriétés	26	VANADIUM.	98
Pentachlorure d'antimoine.	28	État naturel	102
BROMURES D'ANTIMOINE	30	Préparation.	102
IODURES D'ANTIMOINE	32	Propriétés	105
Anhydride antimonieux.	34	Caractères et analyse.	104
HYDRATES ANTIMONIEUX	37	Poids atomique.	105
PEROXYDE D'ANTIMOINE	37	FLUORURES DE VANADIUM.	107
ANHYDRIDE ANTIMONIQUE.	38	CHLORURES DE VANADIUM.	107
HYDRATES ANTIMONIQUES	39	TRIBROMURE DE VANADIUM	109
OXYCHLORURES D'ANTIMOINE.	40	TÉTROXYDE DE VANADIUM	110
OXYBROMURES D'ANTIMOINE	41	Pentoxyde de vanadium	112
OXYIODURES D'ANTIMOINE.	42	" CHLORURES DE VANADYLE.	117
TRISULFURE D'ANTIMOINE	43	SULFURES DE VANADIUM	119
TÉTRASULFURE D'ANTIMOINE.	49	SULFATES DE VANADIUM	120
PENTASULFURE D'ANTIMOINE.	50	AZOTURE DE VANADIUM.	121
SÉLÉNURES D'ANTIMOÏNE	53	PHOSPHATES DE VANADIUM.	122
PHOSPHURE D'ANTIMOÏNE	54	ARSÉNATES DE VANADIUM	122
BISMUTH	55	NIوبيUM	124
État naturel	55	Préparation.	128
Historique	56	Propriétés	129
Propriétés	59	Caractères et analyse	129
Modifications allotropiques	65	Poids atomique.	131
Caractères et analyse.	64	HYDRURE DE NIوبيUM	131
Poids atomique.	66	TRICHLORURE DE NIوبيUM.	152
Bismuth radioactif.	67	PENTACHLORURE DE NIوبيUM	155

BIOXYDE DE NIOBIUM	134	Usages	257
Pentoxyde de niobium	135	Carbones amorphes	257
Préparation	135	Carbones de réaction	258
Purification	137	Carbones de pyrogénéation	241
Propriétés	138	Charbon de sucre	242
OXYCHLORURE DE NIOBIUM	141	Noir de fumée	245
OXSULFURE DE NIOBIUM	142	Noir d'acétylène	247
AZOTURES DE NIOBIUM	142	Noir animal	247
TANTALE	143	Coke	248
Minéraux	144	Charbon de cornue	248
Préparation	145	PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CARBONES	250
Propriétés	146	Chaleur spécifique	250
Poids atomique	147	Pouvoir absorbant	251
PENTACHLORURE DE TANTALE	148	Spectre	256
PENTOXYDE DE TANTALE	150	Action sur les métalloïdes	257
SULFURE DE TANTALE	152	PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	257
AZOTURE DE TANTALE	152	Action sur les métaux	258
BORE	153	Poids atomique	260
État naturel	153	Valence	261
Historique	153	CONCLUSIONS	262
Préparation	154	COMPOSÉS DU CARBONE	265
Propriétés	156	TÉTRAFLUORURE DE CARBONE	265
Poids atomique	159	Tétrachlorure de carbone	265
HYDRURE DE BORE	162	SESQUICHLORURE DE CARBONE	267
FLUORURE DE BORE	165	BICHLORURE DE CARBONE	268
ACIDE FLUOBORIQUE	165	PROTOCHLORURE DE CARBONE	269
Chlorure de bore	166	BROMURES DE CARBONE	270
BROMURE DE BORE	169	IODURES DE CARBONE	274
IODURE DE BORE	171	Oxyde de carbone	275
Anhydride borique	172	Préparation	276
Acides boriques	173	Propriétés	277
Acide orthoborique	175	Anhydride carbonique	283
ACIDE PEROBORIQUE	181	Préparation	284
SULFURE DE BORE	181	Propriétés physiques	286
SÉLÉNIURE DE BORE	185	Propriétés chimiques	292
AZOTURE DE BORE	185	Propriétés physiologiques	296
PHOSPHURE DE BORE	185	Composition	297
PHOSPHOIODURES DE BORE	186	Industrie	297
CARBONE	187	ACIDE CARBONIQUE	298
Généralités	187	OXYDES GRAPHITIQUES	500
Diamants	188	Préparation	501
État naturel	188	* OXYCHLORURE DE CARBONE	505
Historique	194	OXYBROMURE DE CARBONE	505
Extraction	197	Bisulfure de carbone	507
Reproduction	200	Propriétés physiques	509
Propriétés physiques	206	Propriétés chimiques	512
Propriétés chimiques	215	Applications	516
Poids moléculaire	216	CHLOROSULFURES DE CARBONE	517
Taille	216	OXSULFURE DE CARBONE	518
Applications	217	Cyanogène	521
Graphites	218	Préparation	522
État naturel	218	Propriétés	522
Historique	220	Analyse	526
GRAPHITES NATURELS	225	PARACYANOGÈNE	527
Composition	225	Acide cyanhydrique	528
Classification	225	Préparation	528
GRAPHITES ARTIFICIELS	227	Propriétés	550
Historique	227	Caractères	555
Préparation	229	CYANAMIDE	574
Propriétés physiques	231	CULORURES DE CYANOGENÈNE	537
Propriétés chimiques	235	BROMURE DE CYANOGENÈNE	559

IODURE DE CYANOGENÈ	340	CALCÉDOINE	452
ACIDE CYANIQUE	341	Silice anhydre amorphe.	454
ACIDE CYANURIQUE	343	Préparation.	454
SULFURES DE CYANOGENÈ	345	Propriétés physiques.	454
ACIDES SULFOCYANIQUES	346	Propriétés chimiques.	458
SÉLÉNURES DE CYANOGENÈ	350	Opales.	460
CARBURE DE VANADIUM	352	Hydrates siliciques artificiels.	464
BORURES DE CARBONE	352	HYDRATE SILICIQUE SOLUBLE.	465
LES COMBUSTIBLES	353	ANHYDRIDE SILICIFORMIQUE	470
Charbon de bois.	353	HYDRATE SILICIOXALIQUE	470
La tourbe	355	SILICON.	471
Le lignite	356	LEUCON.	472
La houille	358	ONXYCHLORURE DE SILICIUM	472
Le coke	365	SULFURE DE SILICIUM.	473
Charbon de corne	369	SÉLÉNURE DE SILICIUM.	476
Agglomérés.	370	AMIDURE DE SILICIUM.	477
Huiles de pétroles.	371	IMIDURE DE SILICIUM.	478
Huile de schiste.	379	PHOSPHATE DE SILICE	478
Huile de lignite.	379	ARSÉNIURE DE SILICIUM	479
Goudron de houille	380	SILICIURES DE VANADIUM.	479
Gaz naturels	380	BORURES DE SILICIUM	481
Air carburé.	381	Siliciure de carbone	484
Gaz riche.	382	CARBORUNDUM	486
Gaz de générateur.	385	TITANE	489
Gaz à l'eau.	384	État naturel	489
SILICIUM	385	Historique	490
État naturel	385	Propriétés	495
Historique	386	Poids atomique	495
Préparation.	387	SESQUIFLUORURE DE TITANE.	497
<i>Silicium amorphe</i>	387	TÉTRAFLUORURE DE TITANE.	497
<i>Silicium cristallisé.</i>	391	DICHLORURE DE TITANE.	498
<i>Silicium fondu.</i>	394	SESQUICHLORURE DE TITANE.	499
Propriétés physiques.	396	Tétrachlorure de titane.	500
Propriétés chimiques.	401	TÉTRABROMURE DE TITANE	503
États allotropiques.	406	TÉTRAIOXURE DE TITANE.	504
Valence	408	PROTOXYDE DE TITANE.	505
Poids atomique	408	SESQUIOXYDE DE TITANE	506
HYDROGENÈ SILICIÉ GAZEUX.	409	Anhydride titanique cristallisé.	507
Propriétés	411	RUTILE.	507
HYDROGENÈ SILICIÉ LIQUIDE.	413	BROOKITE.	509
Propriétés	414	ANATASE	509
HYDROGENÈ SILICIÉ SOLIDE	416	ANHYDRIDE TITANIQUE AMORPHE	511
Fluorure de silicium.	417	ACIDE ORTHOTITANIQUE.	516
Propriétés	419	ACIDE MÉTATITANIQUE	517
SILICIFLUOROFORME	421	PEROXYDE DE TITANE	518
Acide hydrofluosilicique	422	ONXYCHLORURES DE TITANE.	519
Préparation.	423	MONOSULFURE DE TITANE.	520
Propriétés	423	SESQUISULFURE DE TITANE	520
Caractères analytiques	425	BISULFURE DE TITANE	521
HEXACHLORURE DE SILICIUM.	426	SULFATES DE TITANE.	522
Tétrachlorure de silicium.	427	AZOTURES DE TITANE	524
Propriétés	428	PHOSPHATES TITANIQUES	527
SILICICHLOROFORME	431	CARBURE DE TITANE.	527
BROMURES DE SILICIUM.	433	CARBOAZOTURE DE TITANE	528
IODURES DE SILICIUM.	435	SILICIURE DE TITANE	529
Anhydride silicique.	438	ZIRCONIUM	530
QUARTZ.	440	État naturel	530
Propriétés physiques.	441	Historique	534
Caractères et analyse	448	Préparation.	535
TRIDYMITÉ.	459	Propriétés	536
ASMANITE	451	Caractères. Analyse.	557

Dosage.	539	Propriétés physiques.	575
FLUORURE DE ZIRCONIUM.	541	Propriétés chimiques.	577
Tétrachlorure de zirconium	543	États allotropiques.	579
Tétrabromure de zirconium	543	Caractères. Analyse	581
Tétraiodure de zirconium	544	Poids atomique.	584
Zircone	544	FLUORURES D'ÉTAIN	585
Préparation	545	Chlorure stanneux	586
Propriétés physiques.	547	Chlorure stannique	590
Propriétés chimiques.	548	BROMURES D'ÉTAIN.	596
PEROXYDE DE ZIRCONIUM	549	IODURE STANNEUX.	597
OXYCHLORURE DE ZIRCONIUM.	550	IODURE STANNIQUE	599
SULFATES DE ZIRCONIUM	552	OXYDE STANNEUX.	600
SULFITE DE ZIRCONIUM.	553	Oxyde stannique	605
AZOTURES DE ZIRCONIUM	554	Propriétés	605
PHOSPHATES DE ZIRCONIUM	555	ACIDE STANNIQUE	608
BORURE DE ZIRCONIUM.	556	ACIDE MÉTASTANNIQUE	610
CARBURES DE ZIRCONIUM	557	ACIDE PARASTANNIQUE	612
SILICATE DE ZIRCONIUM.	558	STANNATES D'ÉTAIN	612
GERMANIUM	560	OXYCHLORURES D'ÉTAIN.	615
État naturel.	560	CHLORURE DE MÉTASTANNYLE	614
Historique	560	CHLORURE DE PARASTANNYLE	616
Propriétés	561	SULFURE STANNEUX	617
HYDRURE DE GERMANIUM	563	SULFURE STANNIQUE	620
FLUORURES DE GERMANIUM	564	SULFATES D'ÉTAIN.	624
Chlorures de germanium	565	SÉLÉNIURE STANNEUX.	625
GERMANOCHLOROFORME	565	SÉLÉNIURE STANNIQUE	626
IODURE DE GERMANIUM.	566	TELLURE STANNEUX	627
PROTOXYDE DE GERMANIUM	566	AZOTATES D'ÉTAIN.	628
Bioxyde de germanium	567	PHOSPHURES D'ÉTAIN	629
SULFURES DE GERMANIUM.	569	PHOSPHATES D'ÉTAIN	631
ÉTAIN	571	ARSÉNIURES D'ÉTAIN.	632
État naturel.	571	ANTIMONIURES D'ÉTAIN	635
Historique	571	CARBONATES D'ÉTAIN.	634
Préparation.	572	Généralités sur la famille du sili- cium	635